



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III – Paul Sabatier*

Discipline ou spécialité : *Physique et Chimie de l'Atmosphère*

---

Présentée et soutenue par *DOMBROWSKI-ETCHEVERS Ingrid*

Le 15 décembre 2008

Titre : *Etude de l'aérosol atmosphérique en Europe : observations et modélisation en sites d'altitude*

---

### JURY

*Robert ROSSET, président*

*Yves BALKANSKI, rapporteur*

*Paolo LAJ, rapporteur*

*Catherine LIOUSSE, examinatrice*

*Michel LEGRAND, directeur de thèse*

*Vincent-Henri PEUCH, co-directeur de thèse*

---

Ecole doctorale : *Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace*

Unité de recherche : *CNRM/GAME, URA1357*

Directeur(s) de Thèse : *Michel LEGRAND, Vincent-Henri PEUCH*

Rapporteurs : *Yves BALKANSKI, Paolo LAJ*



# Avant-propos

Quand on écrit cette page, c'est que le manuscrit est terminé. On est soulagé d'en être arrivé là. Tout est fini ou presque. Le style de l'avant-propos est libre est détendu contrairement au reste du manuscrit où chaque mot est pesé et jugé avant d'être écrit. L'avant-propos est l'occasion de dire tout ce qui nous est passé par la tête pendant la thèse et surtout de remercier ceux qui ont permis d'une manière ou d'une autre que cette thèse se fasse et se finisse.

Je remercie Michel Legrand de m'avoir proposé ce sujet de thèse et d'avoir été mon directeur. Je remercie aussi Vincent (-Henri Peuch) qui fut le co-encadrant de cette thèse. Ses conseils, son soutien et sa disponibilité - malgré un emploi du temps déjà chargé - m'ont été précieux que ce soit pendant mes séjours à Toulouse ou pour mon encadrement à distance à Grenoble.

Je remercie l'ensemble du jury d'avoir lu cette thèse et d'avoir été présent le jour de ma soutenance et plus particulièrement Paolo Laj et Yves Balkanski pour leurs relectures critiques et constructives.

Merci au LGGE de m'avoir accueilli pendant les 3 premières années de ma thèse. Marie-Christine Mieulet m'a été d'une aide précieuse, comme pour beaucoup de thésards du labo, pour résoudre les problèmes informatiques. Merci à Martine pour avoir partagé son bureau avec moi pendant un an avant que je ne rejoigne le "côté bureaux des thésards" du premier étage. Dans "cette zone", j'ai apprécié de partager mon bureau avec Delphine, puis Etienne, Elise et Antoine et enfin Laetitia et Hélène. Les échanges étaient nombreux avec les thésards et post-docts des bureaux voisins : Martin, Arnaud, Nicolas, Luc, Hélène, Mélanie, Laura, etc : les discussions entre deux simulations ou analyses de données tournaient souvent autour de la météo (du prochain week-end), des sorties montagne ou escalade des uns et des autres.

---

Je tiens aussi à remercier Yves (Durand), mon chef au CEN qui m'a laissé m'organiser pour que je finisse ma thèse tout en commençant à travailler pour lui. Il a été d'une grande patience et un véritable soutien même quand je m'énervais après mes résultats de simulations MOCAGE qui ne le concernaient pas vraiment.

J'ai une pensée pour ceux qui finissent thésards du LGGE ou du CNRM : Martin, Yves (Lejeune), Bénédicte, Raphaëlle et les autres. J'en adresse une toute particulière à ma belle-soeur, Isabelle : bon courage pour la fin, je suis sûre que bébé va te laisser sagement terminer ! Elles sont quand même terribles "ces épouses d'Etchevers" à faire des bébés pendant leur thèse !!

Je n'aurais jamais pensé en arriver là - faire une thèse et la soutenir - quand j'avais 14 ans et que je disais à mes parents : " Je veux faire de la météorologie ou de l'astrophysique. Il y a aussi la chimie que je trouve amusante !!" Mes parents me regardaient surpris, certainement dubitatifs, mais prêts à m'aider et à m'encourager dans mes choix et projets scolaires. Merci à vous qui m'avez tout donné et qui avez cru en moi !!

Il y a trois personnes qui sont particulièrement contentes de voir cette thèse se terminer. Du plus petit au plus grand : Gatien, mon adorable coquin de 2 ans qui, heureusement pour moi, ne parle pas encore assez bien pour dire le mot thèse, sa soeur, Mathilde âgée de 5 ans qui voudrait bien que Maman la voit progresser de semaine en semaine au ski au lieu de travailler sur sa thèse. Le plus grand par son âge et sans doute le plus important par son soutien, Pierre, mon époux qui m'a soutenu dès le début quand je me suis lancée dans ce projet de thèse à sa suite, puisqu'il venait de soutenir la sienne deux années auparavant. Il a tout suivi de mes réussites et de mes difficultés tant au niveau expérimental, qu'informatique sans jamais se plaindre et en m'encourageant toujours. Il a été un relecteur sérieux et strict du manuscrit, il faut dire qu'il me rendait la monnaie de ma pièce puisque j'avoue ne pas l'avoir ménagé pour les corrections quand je relisais la sienne !



# Liste des figures

1.1	<i>Evolution du sulfate anthropique dans les couches d'été et d'hiver du Col du Dôme comparées aux inventaires d'émissions anthropiques de SO<sub>2</sub> en Europe . . . . .</i>	23
1.2	<i>Chalet-Observatoire Vallot, massif du Mont-Blanc . . . . .</i>	24
1.3	<i>Variations saisonnières de l'ammonium et du sulfate dans l'air et les couches de neige au Mont-Blanc. . . . .</i>	25
1.4	<i>Concentrations atmosphériques de sulfate en été et en hiver en fonction de l'altitude</i>	26
1.5	<i>Composition moyenne annuelle en PM10 sur différents sites d'Europe . . . . .</i>	27
1.6	<i>Les domaines imbriqués du modèle MOCAGE . . . . .</i>	31
2.1	<i>Localisation des stations CARBOSOL . . . . .</i>	38
2.2	<i>Etude stratigraphique et profil d'ammonium sur les 12 premiers mètres de la carotte de 1999. . . . .</i>	40
2.3	<i>Concentrations en ppb en potassium et nitrite dans les 12 premiers mètres de la carotte de 1999. . . . .</i>	42
2.4	<i>Teneurs brutes en sulfate, ammonium, nitrate et oxalate pour les années 1990-1999 . . . . .</i>	44
2.5	<i>Teneurs brutes en succinate, glutarate, glycolate et propionate pour les années 1990-1999 . . . . .</i>	45
2.6	<i>Teneurs brutes en glyoxylate, malonate et malate pour les années 1990-1999 . .</i>	46
2.7	<i>Teneurs brutes en formate, acétate et lactate pour les années 1990-1999 . . . .</i>	47
2.8	<i>Cycles saisonniers des aérosols malonate, oxalate, ammonium, nitrate et sulfate .</i>	52
2.9	<i>Cycles saisonniers des aérosols glycolate, propionate, glyoxylate, glutarate, succinate et malate . . . . .</i>	53
2.10	<i>Concentrations de Sulfate au Puy de Dôme de 2002 à 2004 . . . . .</i>	56

## Liste des figures

---

2.11	<i>évolution temporelle des dicarboxyliques en été dans les carottes de glace alpines</i>	58
3.1	<i>Concentrations de Plomb <math>^{210}\text{Pb}</math> et de Sulfate à l'Observatoire de Sonnblick de 2002 à 2004</i>	62
3.2	<i>Concentrations mensuelles de <math>^{210}\text{Pb}</math> mesurées et simulées</i>	67
3.3	<i>Concentrations hebdomadaires en <math>^{210}\text{Pb}</math> mesurées et simulées pour 2002</i>	69
3.4	<i>Concentrations hebdomadaires en <math>^{210}\text{Pb}</math> mesurées et simulées pour 2003</i>	70
3.5	<i>Concentrations hebdomadaires en <math>^{210}\text{Pb}</math> mesurées et simulées pour 2004</i>	71
3.6	<i>température moyenne mensuelle en France en 2003</i>	73
3.7	<i>Geopotentiel (mcp) à 500hPa au dessus de l'Europe</i>	75
3.8	<i>Concentrations de <math>^{210}\text{Pb}</math> simulées par MOCAGE 1°</i>	76
3.9	<i>Concentrations de simulées <math>^{210}\text{Pb}</math> par MOCAGE 0.5°</i>	77
3.10	<i>coupe verticale pour le <math>^{210}\text{Pb}</math> et le <math>^{222}\text{Rn}</math> pour le 4 août 2003</i>	79
3.11	<i>Concentrations de <math>^{210}\text{Pb}</math> mesurées et simulées sur la période 01/04/2003 - 15/09/2003</i>	80
4.1	<i>Cycle de soufre dans LMDZ-soufre</i>	87
4.2	<i>Concentrations d'ozone, de dioxyde de soufre et de sulfate simulées par MOCAGE et moyennées sur la période d'étude</i>	89
4.3	<i>Comparaison des concentrations de dioxyde de soufre mesurées dans le réseau EMEP et simulées par MOCAGE moyennées sur la période d'étude</i>	91
4.4	<i>Comparaison des concentrations de sulfate mesurées dans le réseau EMEP et simulées par MOCAGE moyennées sur la période d'étude</i>	92
4.5	<i>Concentrations hebdomadaires en sulfate mesurées et simulées du 1<sup>er</sup> mai au 1<sup>er</sup> juillet 2003</i>	94
4.6	<i>Concentrations d'ozone de dioxyde de soufre et de sulfate simulées par MOCAGE avec chimie aqueuse et moyennées</i>	95
4.7	<i>Concentrations d'ozone de dioxyde de soufre et de sulfate simulées par MOCAGE sans chimie aqueuse et moyennées</i>	96
B.1	<i>Schéma de fonctionnement d'un chromatographe ionique.</i>	118
B.2	<i>Exemple de chromatogramme pour les anions.</i>	119

# Liste des tableaux

2.1	<i>Métadonnées des postes du projet CARBOSOL . . . . .</i>	37
2.2	<i>Nombre d'échantillons contaminés par rapport au nombre analysés par saison . .</i>	43
2.3	<i>Limites de détection, moyennes et écart-types de chaque composé chimique pour la carotte C10, "Col du Dôme 1999-1990" . . . . .</i>	48
2.4	<i>Moyennes et écart-types de chaque composé chimique pour "Col du Dôme 1970-1960" et "Col Gnifetti 1850-1842" . . . . .</i>	49
2.5	<i>Moyennes estivales des teneurs en acides dicarboxyliques dans la neige du Mont-Blanc comparées avec les valeurs mesurées dans l'eau nuageuse à Sonnblick. . . .</i>	50
2.6	<i>Facteur d'augmentation des concentrations estivales depuis la période pré-industrielle</i>	51
2.7	<i>Concentrations atmosphériques en <math>\text{ng.m}^{-3}</math> en aérosols à l'Observatoire Vallot et à Sonnblick. . . . .</i>	55
3.1	<i>Moyennes annuelles de <math>^{210}\text{Pb}</math> mesurées et simulées . . . . .</i>	66
3.2	<i>Moyennes saisonnières de <math>^{210}\text{Pb}</math> mesurées et simulées . . . . .</i>	68
4.1	<i>Principaux flux d'émission de composés soufrés de chaque source . . . . .</i>	86
4.2	<i>Moyennes et écart-types (entre parenthèses) mesurés et simulés, biais pour le sulfate dans les sites CARBOSOL . . . . .</i>	91
B.1	<i>Composition chimique des acides organiques . . . . .</i>	117
B.2	<i>Valeurs moyennes et écart-types (entre parenthèses) (en ppb) des blancs de chromatographie ionique et de décontamination pour les cations. . . . .</i>	120
B.3	<i>Valeurs moyennes et écart-types (entre parenthèses) (en ppb) des blancs de chromatographie ionique et de décontamination pour les anions. . . . .</i>	121



# Table des Matières

<b>Introduction</b>	<b>15</b>
<b>1 Contexte de l'étude : l'aérosol atmosphérique</b>	<b>19</b>
1.1 Introduction . . . . .	19
1.2 Propriétés physiques . . . . .	19
1.3 Composition chimique . . . . .	21
1.3.1 l'aérosol sulfate . . . . .	21
1.3.2 l'aérosol organique . . . . .	26
1.4 Modélisation . . . . .	28
1.4.1 Les diverses approches en modélisation . . . . .	28
1.4.2 Cas particulier du modèle MOCAGE . . . . .	30
1.5 Conclusion . . . . .	32
<b>2 Mesures de la fraction ionique de l'aérosol</b>	<b>35</b>
2.1 Introduction . . . . .	35
2.2 Cadre du travail : le projet CARBOSOL . . . . .	35
2.3 Méthode de mesures et de traitement des données . . . . .	37
2.4 Analyse des résultats obtenus . . . . .	43
2.4.1 Analyse de la carotte de glace . . . . .	43
2.4.2 Analyse des concentrations atmosphériques . . . . .	54
2.5 Conclusion . . . . .	57
<b>3 Etude de la modélisation du transport en altitude via le <math>^{210}\text{Pb}</math></b>	<b>61</b>
3.1 Introduction . . . . .	61

## Table des Matières

---

3.2	Représentation des processus de transport et de lessivage dans MOCAGE . . . . .	62
3.3	Le $^{210}\text{Pb}$ , traceur du transport vertical . . . . .	64
3.3.1	Méthodologie de comparaisons simulations-mesures en sites d'altitude . . . . .	64
3.3.2	Analyse à l'échelle synoptique . . . . .	65
3.4	Cas particulier de l'été 2003 . . . . .	72
3.4.1	Conditions météorologiques du printemps et de l'été 2003 . . .	72
3.4.2	Analyse détaillée des concentrations simulées . . . . .	75
3.5	Conclusion . . . . .	82
<b>4</b>	<b>Le soufre dans MOCAGE</b>	<b>85</b>
4.1	Introduction . . . . .	85
4.2	Chimie du soufre . . . . .	86
4.3	Modélisation du soufre dans MOCAGE . . . . .	86
4.4	Etude de cas : l'été 2003 . . . . .	88
4.4.1	Simulation avec la chimie complète . . . . .	88
4.4.2	Simulation sans la chimie aqueuse . . . . .	93
4.5	Conclusion . . . . .	97
	<b>Conclusion et Perspectives</b>	<b>99</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>103</b>
	<b>Annexes</b>	<b>115</b>
A	Physique d'un glacier	115
B	La mesure par chromatographie ionique des acides dicarboxyliques	117
C	Evaluation of the parametrized transport of $^{210}\text{Pb}$ in high-altitude European sites	123
D	Major 20th century changes of carbonaceous aerosol components (EC, WinOC, DOC, HULIS, carboxylic acids, and cellulose) derived	

from Alpine ice cores	143
E Acidic gases (HCOOH, CH <sub>3</sub> COOH, HNO <sub>3</sub> , HCl, and SO <sub>2</sub> ) and related aerosol species at a high mountain Alpine site (4360 m elevation) in Europe	157





# Liste des acronymes

ALADIN	Version à domaine limité du modèle ARPEGE
ALPCLIM	Environmental and climate records from high elevation alpine glaciers
ARPEGE	<b>A</b> ction de <b>R</b> echerche <b>P</b> etite <b>E</b> chelle- <b>G</b> rande <b>E</b> chelle
ARPEGE-Climat	Version d'ARPEGE adaptée aux simulations climatiques
BDCLIM	<b>B</b> ase de <b>D</b> onnées <b>CLIM</b> atologique de Météo-France
BC	<b>B</b> lack <b>C</b> arbon <i>fr.</i> carbone suie
CARBOSOL	Present and retrospective state of organic versus inorganic aerosol over Europe : Implication for climate
CEPMMT	<b>C</b> entre <b>E</b> uropéen de <b>P</b> révision <b>M</b> étéorologique à <b>M</b> oyen <b>T</b> erme
Chimère	Modèle eulérien déterministe de chimie-transport
CNRM	<b>C</b> entre <b>N</b> ational de <b>R</b> echerches <b>M</b> étéorologiques
CNRS	<b>C</b> entre <b>N</b> ational de <b>R</b> echerches <b>S</b> cientifiques
EMEP	<b>C</b> o-operative <b>P</b> rogramme for <b>M</b> onitoring and <b>E</b> valuation of the <b>L</b> ong- <b>R</b> ange <b>T</b> ransmission of <b>A</b> ir <b>P</b> ollutants in <b>E</b> urope
ESCOMPTE	<b>E</b> xpérience sur <b>S</b> ite pour <b>C</b> Ontraindre les <b>M</b> odèles de <b>P</b> ollution atmosphérique et de <b>T</b> ransport d' <b>E</b> missions
GCM ( <i>fr.</i> MCG)	<b>G</b> eneral <b>C</b> irculation <b>M</b> odel
GIEC ( <i>ang.</i> IPCC)	<b>G</b> roupe d'experts <b>I</b> ntergouvernemental sur l' <b>E</b> volution du <b>C</b> limat
IPCC ( <i>fr.</i> GIEC)	<b>I</b> ntergovernmental <b>P</b> anel on <b>C</b> limate <b>C</b> hange
ISBA	<b>I</b> nteraction <b>S</b> ol- <b>B</b> iosphère- <b>A</b> tmosphère
LGGE	<b>L</b> aboratoire de <b>G</b> laciologie et de <b>G</b> éophysique de l' <b>E</b> nvironnement
MCG ( <i>ang.</i> GCM)	<b>M</b> odèle de <b>C</b> irculation <b>G</b> énérale
Méso-NH	Modèle de recherche <b>N</b> on- <b>H</b> ydrostatique

## Liste des acronymes

---

MOCAGE	<b>MO</b> dèle de <b>C</b> himie <b>A</b> tmosphérique à <b>G</b> rande <b>E</b> chelle
OC	<b>O</b> rganic <b>C</b> arbon <i>fr.</i> carbone organique
OMM ( <i>ang.</i> WMO)	<b>O</b> rganisation <b>M</b> ondiale de la <b>M</b> étéorologie
POVA	<b>P</b> Ollution dans les <b>V</b> allées <b>A</b> lpines
PVC	<b>P</b> oly <b>V</b> inyl <b>C</b> hloride <i>fr.</i> polychlorure de vinyle
UKMO	<b>U</b> nited <b>K</b> ingdom <b>M</b> eteorological <b>O</b> ffice
UTC	<b>U</b> niversal <b>T</b> ime <b>C</b> ontroled
WMO ( <i>fr.</i> OMM)	<b>W</b> orld <b>M</b> eteorological <b>O</b> rganization

# Introduction

Deux des plus importantes questions liées à notre environnement restent actuellement l'impact sur la santé de la pollution et le changement climatique. Les différentes composantes de l'aérosol atmosphérique se trouvent au coeur de ces deux problèmes, impactant fortement l'environnement atmosphérique.

Tout d'abord, les aérosols contiennent de nombreuses substances toxiques et constituent un aspect important des impacts sanitaires liés à la pollution de l'air. Ainsi l'inhalation du sulfate est dangereuse car il se transforme en acide (l'acide sulfurique) au contact des surfaces humides telles que les poumons. Pour ces mêmes raisons, il est corrosif sur la peau et les yeux. On se souvient notamment de plusieurs épisodes de pollutions dites "acido-particulaires". A Londres, la période entre le 5 et le 9 décembre 1952 a été particulièrement meurtrière avec 4000 décès et de nombreux cas de vomissements et d'affections respiratoires. En Belgique, dans la vallée de la Meuse, en décembre 1930, la mortalité a cru de 10,5%, soit 60 décès supplémentaires et des milliers de personnes affectées de graves problèmes respiratoires. Dans les deux cas, des conditions météorologiques particulières (brouillards, couches d'inversion et températures froides) ont favorisé la stagnation des particules de sulfate issues de l'oxydation du dioxyde de soufre. Ce dioxyde de soufre provenait de la combustion du charbon utilisé pour chauffer les maisons dans le cas de Londres et des usines sidérurgiques dans le cas de la vallée de la Meuse. Si la pollution aux sulfates a considérablement décru, notamment du fait du raffinage plus poussé des combustibles fossiles, les problèmes sanitaires liés aux aérosols restent aigus, comme le montre par exemple l'adoption par l'Europe de directives spécifiques au printemps 2008. En particulier, les aérosols organiques tels que les PCBs (polychlorinated biphenyls) utilisés dans les pesticides, sont toxiques pour l'Homme et les animaux

(Jacobson et al. (2000)). Ces composés organiques hydrophobes se concentrent dans les lipides des espèces animales et notamment les poissons quand ils sont rejetés dans les cours d'eau, comme le Rhône (Monod et al. (1987)). Ils ont provoqué des dégâts dans l'écosystème arctique (Jacobson et al. (2000)) et sont suspectés d'être cancérigènes.

Au niveau du changement climatique, on cherche actuellement à estimer l'importance du réchauffement global et à étudier ses impacts jusqu'au niveau régional. Il reste pourtant de grandes incertitudes : si on sait prendre en compte l'impact des gaz à effet de serre sur la température moyenne de la Terre, en revanche, on est encore incapable de quantifier l'impact des aérosols sur cette même température (IPCC Working Group (2008)). En effet, les aérosols jouent un rôle complexe et impriment à l'atmosphère différents forçages, dont parfois même le signe n'est pas connu avec certitude. Les aérosols ont un effet direct négatif (à l'exception des carbonessues qui ont un impact positif) sur le bilan radiatif par diffusion et absorption du rayonnement solaire. En outre, les aérosols peuvent, sous certaines conditions, agir comme noyaux de condensation pour la formation des nuages. L'augmentation de leur nombre conduirait ainsi à former plus de nuages contenant plus de gouttelettes plus petites (Charlson et al. (1997)). Or le pouvoir de réflexion du rayonnement solaire augmente avec la surface de réflexion, c'est-à-dire avec le nombre de gouttelettes. De plus, si les gouttelettes sont plus petites, elles mettent plus de temps à grossir avant de précipiter, ce qui augmente la durée de vie des nuages. Une augmentation des teneurs en aérosols peut ainsi entraîner une augmentation de la couverture nuageuse et de son pouvoir de réflexion, c'est l'effet indirect. Or les aérosols ont une grande diversité, ils peuvent être très fins (quelques nanomètres) ou visibles à l'oeil nu, hydrophiles ou hydrophobes selon leur composition chimique. Leurs natures et leurs modes de production très divers rendent difficile une modélisation correcte des réactions chimiques dans les modèles de changement climatique incluant des processus de chimie atmosphérique.

En outre, les aérosols, contrairement aux gaz à effet de serre, ont une durée de vie beaucoup plus courte, de l'ordre de quelques jours, dans l'atmosphère (Charlson et al. (1992)). L'état des connaissances sur la composition des aérosols est présenté

dans le premier chapitre de cette thèse. On y rappelle également quelques méthodes de mesures des aérosols, ainsi que les différentes approches qui sont utilisées pour représenter tel ou tel type d'aérosols en modélisation de la chimie atmosphérique et/ou du changement climatique et en particulier le modèle de chimie-transport de Météo-France, MOCAGE (MODèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle, Peuch et al. (1999)). Ce premier chapitre permettra de se rendre compte que la majeure partie des études sur l'impact des aérosols sur le climat s'est concentrée sur les sulfates ou au moins sur les aérosols dits inorganiques.

Or des travaux récents ont montré que la quantité d'aérosols organiques est au moins aussi importante que la quantité d'aérosols minéraux (auxquels appartiennent les sulfates). Au vu de ce constat et des résultats de travaux de mesures des aérosols minéraux dans une carotte de glace du Mont-Blanc (projet ALPCLIM, "Environmental and climate records from high elevation alpine glaciers"), le projet européen CARBOSOL ("Present and retrospective state of organic versus inorganic aerosol over Europe : Implication for climate") a démarré en septembre 2002. Les objectifs étaient de documenter l'évolution des teneurs en aérosols organiques au-dessus de l'Europe depuis la période pré-industrielle (via une nouvelle carotte de glace forée au Mont-Blanc) et de confirmer les résultats obtenus pendant ALPCLIM sur les aérosols minéraux (dont le sulfate). En outre, 6 stations réparties dans toute l'Europe (des côtes portugaises aux plaines hongroises en passant par les sommets autrichiens) ont prélevé pendant 2 ans l'aérosol atmosphérique. Le second chapitre détaille les tenants et les aboutissants de ce projet CARBOSOL, et plus particulièrement les mesures chimiques effectuées pendant cette thèse.

La distribution spatiale des aérosols est très hétérogène, ainsi leur impact est régional, et non global, près des régions-sources. Par conséquent, les phénomènes météorologiques d'échelle régionale (par opposition à la circulation générale atmosphérique) doivent être bien représentés dans les modèles impliquant les aérosols. En outre, la répartition verticale des aérosols doit être correcte afin d'estimer un impact sur le bilan radiatif le plus proche de la réalité. C'est pourquoi, un phénomène comme la convection doit être correctement représenté. Ainsi, pour évaluer la capacité du modèle MOCAGE à transporter les aérosols des basses couches de

l'atmosphère où ils sont généralement émis et/ou produits vers la moyenne et haute troposphère, nous avons effectué des simulations de Plomb 210, noté aussi  $^{210}\text{Pb}$ , traceur inerte lessivable, sur plusieurs années et nous les avons comparées avec des mesures effectuées dans les sites CARBOSOL. Cette méthode permet de séparer la partie "transport" (advection, convection, lessivage, dépôt sec) de la partie "réactions chimiques" du modèle, qu'il est indispensable d'évaluer séparément (les erreurs sur le transport et sur la chimie pouvant naturellement se compenser). Les résultats de ces travaux sont présentés dans le troisième chapitre.

Enfin, le lien entre expérimentation et modélisation a été fait à propos de l'aérosol sulfate. Le quatrième chapitre de cette thèse présente, tout d'abord, le cycle chimique du soufre, ses sources, ses puits. Puis, la méthode utilisée pour introduire les différentes espèces soufrées et les réactions chimiques correspondantes dans le modèle MOCAGE est détaillée. Enfin, les résultats d'une première simulation-test sur 3 mois couvrant le printemps et l'été 2003, dont l'étude sur le  $^{210}\text{Pb}$  a montré l'intérêt particulier, sont présentés, discutés et comparés aux observations des sites CARBOSOL.

# Chapitre 1

## Contexte de l'étude : l'aérosol atmosphérique

### 1.1 Introduction

Ce chapitre présente un rapide état des connaissances sur l'aérosol atmosphérique. Il s'intéresse, en particulier, à l'aérosol carboné et surtout à l'aérosol sulfate, fil conducteur de ce travail de thèse. Il synthétise l'état des connaissances actuelles sur les propriétés physiques et chimiques des aérosols carbonés et sulfatés. Enfin, un état des lieux est fait sur la modélisation chimique -en s'intéressant plus précisément à l'aérosol - et est illustré par l'exemple du modèle MOCAGE utilisé dans ce travail de thèse.

### 1.2 Propriétés physiques

On appelle aérosol une particule solide ou liquide en suspension dans l'atmosphère. En météorologie, les aérosols liquides sont appelés hydrométéores, ce sont la pluie, la bruine, etc. En chimie, un aérosol est une particule solide en suspension dans un milieu gazeux, l'atmosphère, dans le cas de la chimie atmosphérique. En outre, il vaut mieux parler des aérosols que de l'aérosol, car ces particules ont des propriétés diverses selon leur composition chimique, leur origine, leur mode de formation, leur taille, etc. La méthode de classification la plus répandue est liée à leur

mode de formation : les aérosols peuvent être primaires ou secondaires.

Les aérosols primaires sont directement émis dans l'atmosphère. Ce sont, par exemple, les poussières terrigènes arrachées au sol par le vent ou encore les sels marins. Certains sont d'origine anthropique, comme le carbone issu des feux de biomasse (incendies de forêts déclenchés par l'homme, chauffage au bois) ou encore les poussières industrielles, mais la plupart sont d'origine naturelle. Les aérosols terrigènes et les sels marins représentent environ 90% des aérosols émis. Leur taille est supérieure au micromètre, ils sont ainsi qualifiés de super-micrométriques ou grossiers. Ces particules restent peu de temps dans l'atmosphère, car elles se déposent rapidement par sédimentation au vu de leur taille.

Par contre, les aérosols secondaires sont des aérosols fins, de taille généralement inférieure au micromètre. Ils sont issus de la conversion de gaz atmosphériques en particules. Ce processus est appelé nucléation. A la suite de ce phénomène, les particules vont grossir, de manière similaire aux gouttelettes d'eau dans les nuages, par condensation de gaz autour d'elles ou encore par rencontre avec d'autres particules, processus appelé coagulation. Les aérosols ainsi formés ont une taille d'environ 10 nm, dimension propice pour devenir des noyaux de condensation de vapeur d'eau et favoriser ainsi la formation de gouttelettes d'eau. Mais à l'intérieur des gouttelettes d'eau et des nuages, leur taille va continuer à évoluer au gré des réactions chimiques en milieu aqueux, des collisions entre gouttelettes, de l'évaporation des gouttelettes. Ces différents et complexes phénomènes physico-chimiques vont créer des particules chimiquement et physiquement hétérogènes et de taille comprise entre quelques nanomètres et un micromètre. Ces aérosols fins sont suffisamment petits pour pénétrer dans le système respiratoire humain et être toxiques. Contrairement aux aérosols primaires, 80% des aérosols secondaires sont d'origine anthropique (industries, transports, etc), comme les sulfates et les nitrates. Or, ce sont les aérosols fins qui ont le plus d'incidence sur le climat et sur la santé.



### 1.3 Composition chimique

On peut aussi classer les aérosols selon leur composition chimique : on parle ainsi d'aérosols minéraux (ou inorganiques) ou d'aérosols organiques. Mais généralement, les aérosols sont composés d'une fraction minérale et d'une fraction organique, conséquence des différents processus physico-chimiques qui interviennent dans leur formation.

La fraction minérale de l'aérosol est essentiellement constituée de sulfates, de nitrates et d'ammonium. Jusqu'ici les études du rôle des aérosols sur le climat ont surtout porté sur les aérosols sulfates pour lesquels les émissions naturelles et les inventaires passés d'émissions anthropiques sont relativement fiables (Mylona (1993)). Les connaissances sur cet aérosol, fil conducteur de l'étude, sont détaillées dans la section suivante.

On appelle aérosol carboné un aérosol contenant au moins un atome de carbone, à l'exception des carbonates. Mais l'ensemble des aérosols carbonés regroupe des espèces aux propriétés et aux comportements très différents. Ainsi, le carbone-suie, appelé aussi Black Carbon (BC), produit, par effet radiatif, un réchauffement de l'atmosphère, comme les gaz à effet de serre, tandis que les aérosols qui constituent le carbone organique, Organic Carbon (OC) ont tendance à refroidir l'atmosphère. L'état actuel des connaissances sur ces espèces est résumé dans la seconde section.

#### 1.3.1 l'aérosol sulfate

L'aérosol sulfate est majoritairement issu de l'oxydation en phase gazeuse ou en phase aqueuse du dioxyde de soufre par l'ozone et par le peroxyde d'hydrogène. Il est particulièrement hydrophile et est donc un "bon" noyau de condensation. Il est lessivé par les précipitations qu'il acidifie en formant de l'acide sulfurique. L'aérosol sulfate a une taille proche de  $1\ \mu\text{m}$ , ce qui facilite la rétrodiffusion du rayonnement solaire. Il a donc un effet direct et indirect sur le bilan radiatif et contribue au refroidissement du climat.

Les carottes de glace du Gröenland ont montré que les régions de hautes latitudes Nord sont depuis plusieurs décennies perturbées par les émissions anthropiques de

sulfates des Etats-Unis et de l'Europe. Ceci a motivé l'étude d'archives glaciaires extraites de sites plus intimement liés aux sources d'émissions. Afin d'évaluer le potentiel que représentent les carottes de glaces alpines pour reconstruire l'histoire de la charge et de la composition en aérosol minéral au-dessus de l'Europe depuis la période pré-industrielle, un projet européen ALPCLIM (Hoelzle et al. (1998-2001)) a été mis en place (1998-2001) (forage et exploitation d'une carotte de glace). Entre autres, il fallait déterminer quelle période de temps était accessible et avec quelle résolution temporelle sur des sites de glaciers froids de haute altitude comme le Col Gnifetti (4450 m d'altitude, massif du Mont Rose, Suisse) et le Col du Dôme (4250 m d'altitude, massif du Mont-Blanc).

Les résultats de ces travaux (Preunkert (2001), Preunkert et al. (2000), Preunkert et al. (2001b)) pour le sulfate sont présentés en figure 1.1.

On peut constater que les teneurs en sulfate augmentent jusque dans les années 1980 pour ensuite diminuer. Ceci est dû au Protocole sur la Pollution atmosphérique transfrontière à longue distance signé en 1979 par les pays européens et entré en vigueur en 1983. Il a permis de diminuer les rejets de dioxyde soufre dans l'atmosphère, notamment en réduisant la quantité de soufre dans les carburants automobiles.

L'augmentation des teneurs estivales en sulfate (augmentation d'un facteur 10 entre 1925 et les années 1980) suit assez fidèlement la croissance des émissions passées de dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) des pays limitrophes de l'arc alpin dans un rayon de 700-1000 km autour des Alpes incluant la France, l'Italie, l'Espagne et la Suisse. Par contre, lorsqu'on considère les émissions de la totalité de l'Europe de l'Ouest, qui, au début du siècle, sont dominées par les émissions de la Grande-Bretagne, l'accord avec le profil de sulfate est nettement moins bon. Le fort impact des pays limitrophes aux Alpes, en été, est logique et s'explique par l'importance de la convection depuis la couche limite vers la troposphère libre à cette saison. De plus, l'absence remarquée de contribution de la Grande-Bretagne par rapport à l'Espagne n'est pas une surprise si l'on se réfère à la circulation générale à cette période de l'année. En effet, en été, Les Alpes sont soit sous l'influence de l'anticyclone des Açores soit sous les perturbations qui viennent majoritairement de Sud ou de Sud-Ouest de l'Europe. L'étude des couches d'hiver (figure 1.1) montre, par contre, une pollution plus

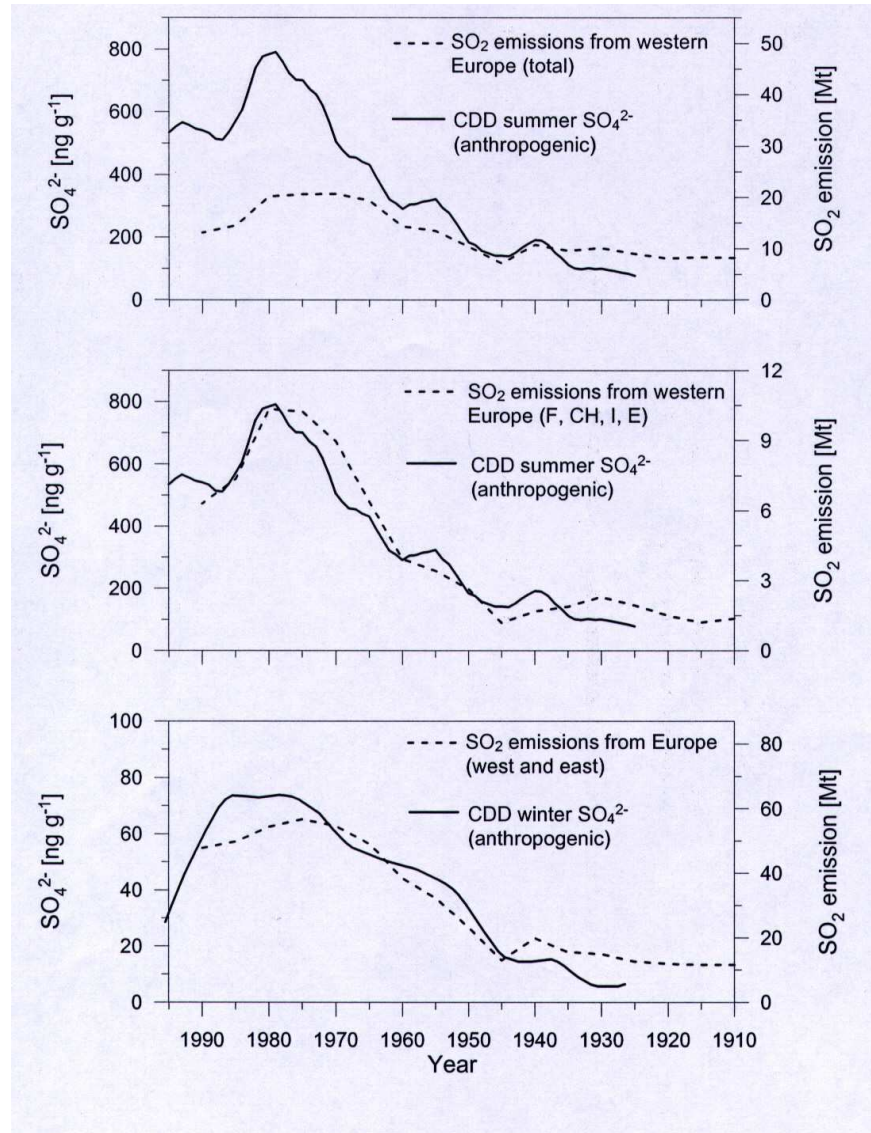


FIGURE 1.1 – Evolution de la concentration du sulfate anthropique dans les couches d'été et d'hiver du Col du Dôme (en trait plein d'après Preunkert et al. (2001b)) comparées aux inventaires d'émissions anthropiques de  $\text{SO}_2$  (en tireté d'après Mylona (1996)) pour différentes régions sources en Europe. L'axe des temps est inversé car lorsqu'on fait des mesures dans une carotte de glace, on commence par le haut de la carotte donc la période la plus récente pour aller vers le bas, vers les années les plus anciennes.

modérée (augmentation d'un facteur 4 entre 1925 et 1980) de la troposphère libre mais prenant place à une plus grande échelle (Europe de l'Ouest, Europe de l'Est et ex-URSS).

En outre, une autre méthode, plus directe, pour évaluer la teneur et la composition en aérosols d'un site est d'installer une station de prélèvement ou échantillonneur, comme ce qui a été fait dans le massif du Mont-Blanc. Malgré les conditions hostiles (condensation, foudre), un suivi continu des aérosols a pu être mis en place à l'Observatoire Vallot (collecte automatique avec panneaux solaires, figure 1.2).

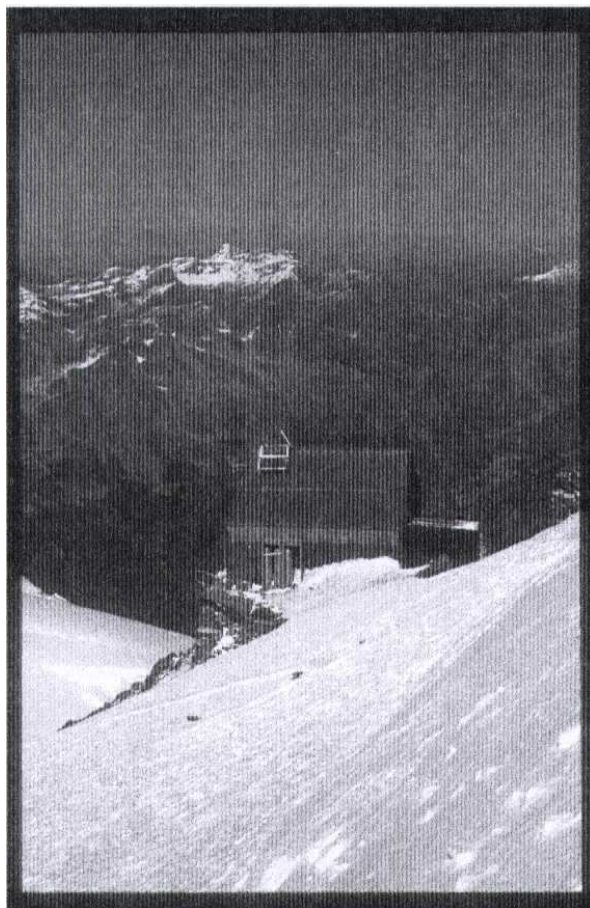


FIGURE 1.2 – L'observatoire Vallot à 4361 m d'altitude (soit 1200 m de plus que l'observatoire de Sonnblick en Autriche) sous l'arête des Bosses qui conduit au sommet du Mont-Blanc : un collecteur automatique d'aérosol utilisant une énergie de 7 W (pompant sept litres d'air par minute) fonctionne avec 100 W fournis par les panneaux solaires. On devine 200 m en contre-bas le col du Dôme où sont effectués les forages de glace.

Depuis septembre 1999, le dispositif est opérationnel. Chaque prélèvement couvre



une période allant de 4 jours, en été, à 20 jours, en hiver (Preunkert et al. (2002)). A partir de ces observations atmosphériques et en les comparant à la composition chimique des couches de neige de surface correspondantes, la relation "air-neige" permettant d'inverser les données "glace" en concentrations atmosphériques a pu être établie pour l'été comme pour l'hiver (voir l'exemple pour le sulfate et l'ammonium sur la figure 1.3).

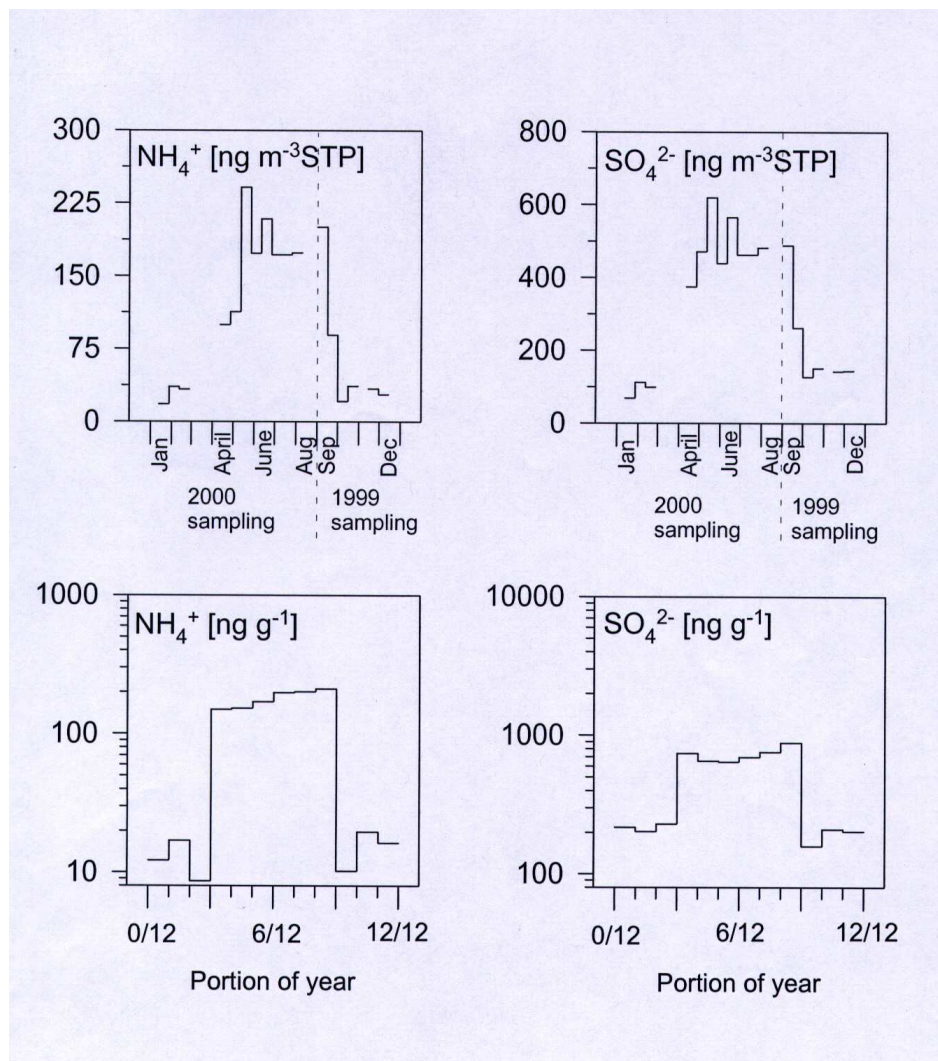


FIGURE 1.3 – Variations saisonnières de l'ammonium et du sulfate dans l'air et les couches de neige au Mont-Blanc. On remarque ici l'excellente fiabilité de l'enregistrement été/hiver par la neige caractérisé par des maxima en été en liaison avec une convection accrue transportant les polluants émis dans la couche limite atmosphérique vers la troposphère libre (Preunkert et al. (2002)).

En utilisant les relations "air-neige" obtenues pour l'hiver et l'été et les données

observées dans la glace du Col du Dôme (figure 1.4), ainsi que les données atmosphériques disponibles dans des stations de mesures situées à altitude plus basse dans la région des Alpes, Preunkert et al. (2001b) calculent pour le début des années 90 une colonne totale de sulfate (quantité de sulfate présent dans toute la colonne d'air atmosphérique à la verticale d'une surface de un mètre carré) de 7 mg de  $\text{SO}_4^{2-} \text{ m}^2$  en hiver et de 11 mg de  $\text{SO}_4^{2-} \text{ m}^2$  en été. Les valeurs de la colonne de sulfate ainsi obtenues peuvent être comparées aux valeurs simulées par les modèles de chimie-transport. Ce type de contrainte par l'observation en altitude devrait contribuer à réduire les incertitudes actuelles des modèles visant à quantifier l'impact radiatif du sulfate.

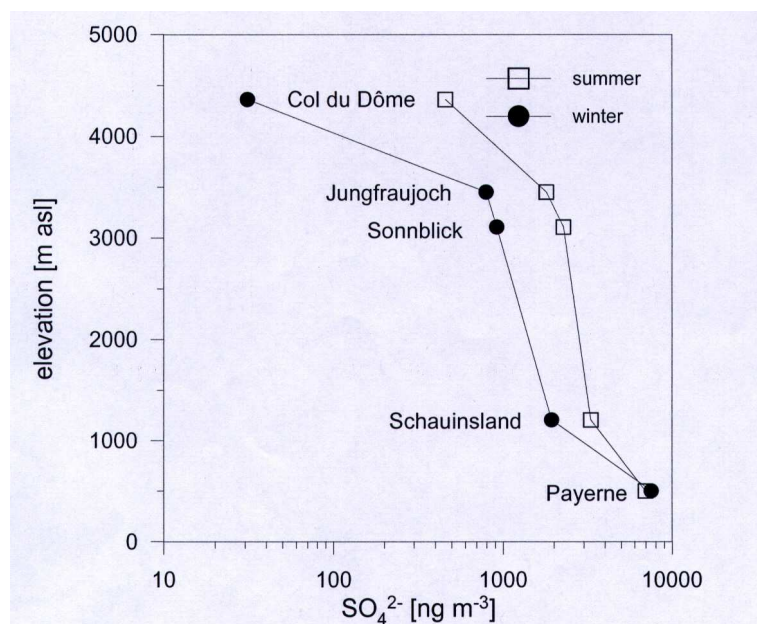


FIGURE 1.4 – Concentrations atmosphériques de sulfate en été et en hiver en fonction de l'altitude à partir des observations faites en 1991-1993 dans plusieurs stations européennes situées autour des Alpes (Payerne, plateau Suisse, Schauinsland en Allemagne, Sonnblick dans les Alpes autrichiennes, et la Jungfraujoch dans les Alpes suisses) ainsi que des données "inversées" de la glace du Mont-Blanc (Preunkert (2001)).

### 1.3.2 l'aérosol organique

L'aérosol organique est majoritairement issu de la combustion des énergies fossiles (fuel, essence, diesel) et des feux de biomasse (Jacobson et al. (2000)). Mais sa

répartition entre sources naturelles et anthropiques et sa distribution géographique sont mal documentées. Ainsi on ne sait pas ce que représente l'aérosol organique par rapport à l'aérosol soufré et quelle a été son évolution depuis la période pré-industrielle au-dessus des régions anthropisées. Ceci s'explique par la très grande variété d'aérosols organiques. Toutes ces espèces ont des propriétés vis-à-vis du forçage radiatif direct et indirect (composition chimique, hygroscopicité, distribution en taille) encore mal quantifiées, même si on pense qu'elles contribuent au refroidissement de l'atmosphère. De même au niveau de la santé, si on commence à suspecter la toxicité de certaines espèces, on n'en est qu'au début des études sanitaires et peu de données sont actuellement disponibles. Pourtant, récemment, les études atmosphériques ont montré qu'en région continentale anthropisée l'aérosol organique représente aujourd'hui une fraction au moins aussi importante que la fraction inorganique, comme on peut le voir sur la figure 1.5 qui représente la composition moyenne annuelle en PM<sub>10</sub> (aérosols de taille 10) en différents sites européens (Putaud et al. (2004)).

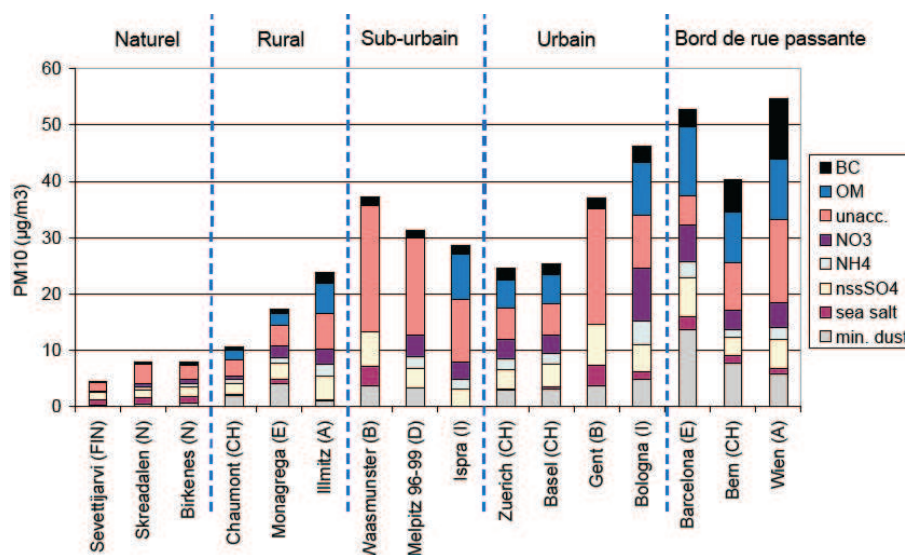


FIGURE 1.5 – Composition moyenne annuelle en PM<sub>10</sub> sur différents sites d'Europe. Sites naturels : situés à plus de 50 km des sources de pollution importantes ; sites de fond ruraux : situés entre 10 et 50 km des sources de pollution importantes ; sites sub-urbains : situés entre 3 et 10 km des sources de pollution importantes ; sites de fond urbains : moins de 2500 véhicules/jour dans un rayon inférieur à 50 m (d'après Putaud et al. (2004)).

On peut aussi constater sur cette figure que plus le site est proche des lieux de production d'aérosols "d'origine véhiculaire" (bord de route passante) plus les aérosols organiques sont nombreux. Enfin, pour l'ensemble des sites, une certaine quantité d'aérosols est regroupée en "unaccounted mass", c'est-à-dire non comptée. Ceci montre la difficulté de mesurer et de caractériser, notamment chimiquement, les aérosols atmosphériques. En outre, on peut supposer qu'une partie de cette "unaccounted mass" contient des aérosols organiques.

Des inventaires d'émission à l'échelle globale pour l'aérosol organique, et pour la matière carbonée (carbone organique (OC) + carbone suie (BC)) ont déjà été faits (Guillaume and Liousse (2004)) et sont régulièrement mis à jour.

Notre travail s'est concentré sur les aérosols dicarboxyliques qui représentent la fraction soluble de l'aérosol organique et dont le comportement serait semblable à l'aérosol sulfate en terme radiatif. En outre, la faible durée de vie de ces aérosols nous a conduit à travailler à l'échelle régionale, en l'occurrence sur l'Europe.

## 1.4 Modélisation

### 1.4.1 Les diverses approches en modélisation

La modélisation en chimie atmosphérique est très étroitement liée à la modélisation en météorologie. En effet, le vent transporte les gaz et les aérosols, des réactions chimiques ne peuvent se produire qu'à certaines températures, le rayonnement disponible conditionne les réactions photochimiques, les nuages sont le siège de réactions en chimie aqueuse, etc. Ainsi, pour avoir une bonne prévision du temps chimique, il faut d'abord une bonne prévision du temps météorologique. La modélisation en chimie atmosphérique permet aussi de valider des hypothèses de réactions ou de processus suggérés par les mesures effectuées par les expérimentateurs. Ainsi, comme en météorologie, il y existe différents modèles de chimie atmosphérique pour aborder diverses problématiques :

- les modèles micro-échelle permettent, par exemple, de représenter les réactions chimiques intra-nuages (Leriche (2000)) et de mieux connaître les phénomènes



prépondérants à prendre en compte dans les modèles de plus grande échelle.

- les modèles méso-échelle permettent de se libérer, comme en météorologie, de l'hypothèse hydrostatique. Le modèle utilisé par la communauté française est Méso-Nh-Chimie (Tulet et al. (2003)). C'est, notamment, un outil bien adapté pour étudier la chimie dans la couche limite urbaine (Tulet et al. (1999), Cousin et al. (2005)).
- les modèles de chimie-transport sont aussi appelés CTM pour Chemical and Transport Model (exemple : MOCAGE (Peuch et al. (1999)) ou Chimère (Vautard et al. (2001))). On fournit à ces modèles un forçage météorologique et ils se chargent de transporter (advection, lessivage, dépôt) et de faire réagir les espèces chimiques. L'avantage de ces modèles est qu'on peut fournir un état du temps quasi-réel si on utilise des réanalyses (observations associées à l'ébauche du modèle), on s'affranchit donc des incertitudes sur le temps météorologique qui pourraient avoir un impact sur les réactions ou le transport des espèces chimiques. L'inconvénient est qu'il ne peut y avoir de rétroaction de la chimie sur la météorologie. Ces modèles sont très utilisés dans la prévision de la qualité de l'air (PREV'AIR), mais peuvent aussi servir à l'étude de la pollution transfrontalière.
- les modèles globaux de chimie atmosphérique, notés GCM pour Global Circulation Models. Ce sont des modèles météorologiques qui incluent un transport et de la chimie de polluants. L'avantage est qu'il peut y avoir une rétroaction entre la chimie et la météorologie, mais l'inconvénient est que le temps prévu peut être différent de la réalité observée. Ils sont plutôt utilisés pour simuler le climat passé ou présent en tenant compte de la chimie atmosphérique (Castebrunet et al. (2006)).

Pour modéliser l'aérosol atmosphérique, jusqu'à présent, deux approches sont possibles selon les études qu'on souhaite faire :

- soit on s'intéresse aux aérosols en tant que particules inertes chimiquement (poussières désertiques, carbone-suie). Les particules sont réparties dans des "boîtes de taille" différentes. Elles sont ensuite transportées, lessivées, déposées (par sédimentation ou dépôt sec) par le modèle selon leur nature et leur taille

(Martet et al. (soumis)).

- soit on peut s'intéresser à une espèce chimique en particulier, comme le sulfate par exemple. Il est produit par le modèle à la suite de diverses réactions chimiques puis transporté et lessivé, pas en tant que particule (c'est-à-dire pas de prise en compte de la distribution en taille de cet aérosol), mais en tant que "pseudo-gaz" auquel on applique un paramétrage spécifique.

Désormais l'augmentation de la puissance de calcul des calculateurs permet de fusionner les deux approches et ainsi de produire chimiquement des aérosols qui sont ensuite transportés comme des particules, lessivés avec des réactions chimiques possibles pendant ce lessivage et déposés en tenant compte de leurs aspects particulaire et chimique. Des modèles incluant les aérosols organiques se développent comme ORISAM associé à TM4 (Guillaume et al. (2008)) ou EMEP (Andersson-Skold and Simpson (2001)). Le développement des modèles incluant les aérosols a initié des projets ou des travaux internationaux d'intercomparaison comme AEROCOM (Aerosol Comparisons between Observations and Models, (Textor (2006))), comme il y en avait eu pour le sulfate.

### 1.4.2 Cas particulier du modèle MOCAGE

MOCAGE (MOdèle de Chimie Atmosphérique à Grande Echelle (Peuch et al. (1999))) est un modèle off-line de chimie et de transport basé sur un schéma d'advection semi-lagrangien. Les forçages atmosphériques (pression, température, vent horizontal et humidité relative) sont issus d'ARPEGE (Action de Recherche Petite Echelle-Grande Echelle) et d'ALADIN (version à domaine limitée du modèle ARPEGE) (modèles de prévision de Météo-France (Courtier and Geleyn (1988))) ou du CEPMMT (Centre Européen de Prévision Météorologique à Moyen Terme).

En résolution verticale, il comporte 47 niveaux de la surface du sol à 5hPa, en coordonnées hybrides sigma-pression, permettant aux niveaux verticaux d'épouser le relief en basses couches et de correspondre à des isobares en atmosphère libre. Sa résolution verticale élevée permet de bien décrire les phénomènes de "couche-limite" et le transport des basses couches vers la troposphère libre et la stratosphère.

Au niveau horizontal, MOCAGE est multi-échelles, c'est-à-dire qu'il peut conte-

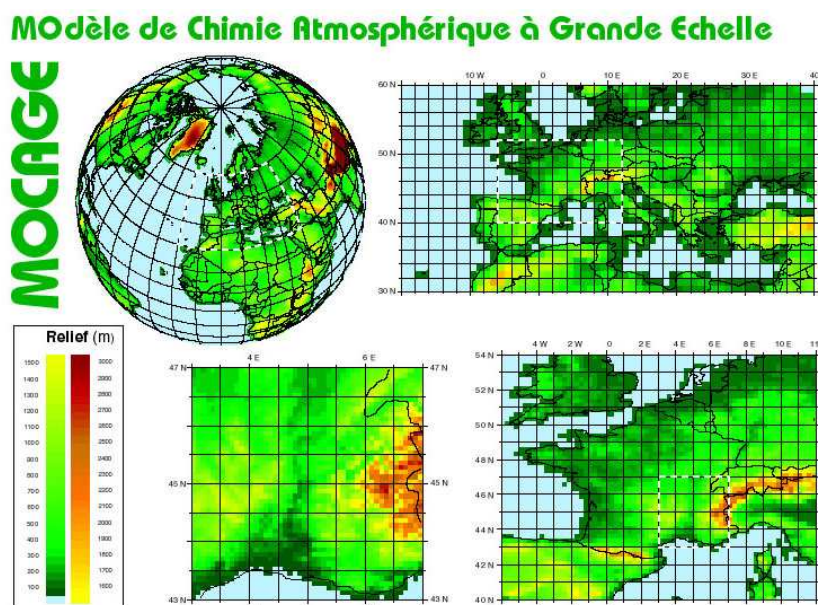


FIGURE 1.6 – Les domaines imbriqués de MOCAGE : Le Globe, l'Europe, la France élargie, le domaine régional, utilisé lors de la campagne de mesures, ESCOMPTE (2001).

nir plusieurs modèles imbriqués. Le mode ESCOMPTE (Expérience sur Site pour COntreindre les Modèles de Pollution atmosphérique et de Transport d'Emissions) est composé d'un domaine global de résolution  $2^\circ$ , d'un domaine européen de résolution  $1^\circ$ , d'un domaine France élargie de résolution  $0,25^\circ$  et d'un domaine régional de résolution  $0,08^\circ$  (figure 1.6). On détermine le nombre de domaines sur lesquels on souhaite faire la simulation. Il existe aussi d'autres configurations de domaines, comme par exemple le mode PREV (pour la prévision de la qualité de l'air), avec un domaine global de résolution  $4^\circ$ , un domaine Européen correspondant au domaine EMEP (Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe) de résolution  $0.5^\circ$  et un domaine France de résolution  $0.1^\circ$ . Les simulations réalisées au cours de ce travail de thèse ont été faites en configuration ESCOMPTE avec les 2 premiers domaines (global et européen) ou en configuration PREV avec un domaine global  $4^\circ$  associé au domaine EMEP  $0.5^\circ$ . Les raisons de ces choix sont expliquées dans le troisième chapitre sur la modélisation du Plomb 210.

Un certain nombre de schémas chimiques sont disponibles : TRACERS0 (pas de réactions chimiques, études de traceurs stables), REPROBUS (Lefevre et al. (1994))

(simulation des réactions de la stratosphère), schémas chimiques troposphériques continentaux (exemple RACM (Stockwell et al. (1997)), chimie complète), globaux ou adaptés à la prévision d'ozone. Les schémas chimiques troposphériques sont systématiquement couplés à REPROBUS. Une des caractéristiques du modèle MOCAGE est sa conception modulaire. Il comprend un ensemble complet de paramétrisations physiques et chimiques. Ainsi, le choix de la configuration, de la résolution et de la chimie dépend de l'étude que l'utilisateur souhaite faire : chimie-climat (Teyssedre et al. (2007)), qualité de l'air (Dufour et al. (2004), Honore et al. (2008), Hollingsworth et al. (2008)), transport de polluants ou assimilation de données (Bousserez et al. (2007), Pradier et al. (2006), Clark et al. (2007), Barret et al. (2008)).

Les concentrations initiales des espèces chimiques sont issues de climatologies mensuelles calculées par REPROBUS pour la stratosphère. Pour la troposphère, plusieurs cadastres d'émissions ont été introduits par Michou (2005) et sont disponibles : EDGAR et GEIA à la résolution  $1^\circ$ , inventaires EMEP à la résolution  $0,5^\circ$ , IPCC 2000 (Intergovernmental Panel on Climate Change) à la résolution  $1^\circ$ .

### 1.5 Conclusion

L'aérosol atmosphérique, terme générique, rassemble, en fait, un grand nombre de particules différentes, tant au niveau de leurs origines (biogéniques ou anthropiques), de leurs compositions chimiques (minérales ou organiques), de leurs tailles (particules grossières ou fines), que de leurs comportements physico-chimiques (inertes chimiquement ou au contraire très réactifs, hydrophiles ou hydrophobes). Cette grande diversité impose, d'une part, d'utiliser des méthodes de mesures adaptées au "type" d'aérosols que l'on souhaite étudier et d'autre part, de faire un grand nombre de mesures différentes en même lieu afin d'étudier les interactions entre les espèces. De la même manière, en modélisation chimique de l'atmosphère, selon le "type" d'étude (climatique, prévision de la qualité de l'air, chimie dans les nuages) que l'on souhaite faire, il faut adapter le modèle pour prendre en compte les processus les plus prépondérants. L'augmentation de la puissance des calculateurs et l'approfondissement des connaissances en chimie atmosphérique permettront d'avoir des modèles plus

complexes.



## Chapitre 2

# Mesures de la fraction ionique de l'aérosol

### 2.1 Introduction

Ce chapitre présente l'étude chimique par chromatographie ionique (méthode décrite en annexe B) du début de la carotte de glace forée en 1999, au Col du Dôme (Massif du Mont-Blanc) dans le cadre du projet CARBOSOL (Legrand and Puxbaum (2007)). La méthode de mesures et le traitement sur les données brutes sont d'abord décrits, puis les résultats sont analysés et commentés. Enfin, la dernière partie est consacrée aux analyses de quelques filtres de l'Observatoire Vallot et des sites CARBOSOL. La conclusion résume l'ensemble de ce travail et le prolonge par les résultats obtenus par d'autres membres de l'équipe CARBOSOL sur la carotte et sur les filtres des six stations européennes.

### 2.2 Cadre du travail : le projet CARBOSOL

Le projet ALPCLIM (Preunkert et al. (2000)) a permis de démontrer la fiabilité des enregistrements issus des carottes de glaces alpines. En outre, le projet POVA (Pollution des Vallées Alpines (2000-2003), Jaffrezo and others (2005, submitted Atmos. Chem. Phys. Disc)) a montré l'importance de l'aérosol organique par rapport à l'aérosol minéral dans les vallées alpines et notamment la contribution non

négligeable du chauffage par le bois à la production d'aérosol organique.

C'est dans ce contexte qu'a démarré un nouveau programme européen CARBOSOL ("Present and retrospective state of organic versus inorganic aerosol over Europe : Implication for climate", Legrand and Puxbaum (2007), période 2002-2005), dont l'un des objectifs était de documenter l'évolution des teneurs en aérosols organiques et minéraux au-dessus de l'Europe depuis la période pré-industrielle. Ce projet combinait l'étude de la composition actuelle de l'aérosol et des précipitations dans six stations européennes (des Açores à la Hongrie en passant par le sommet des Alpes) avec une étude de la glace déposée au Mont Blanc associée à une étude de la relation "air-neige" à l'Observatoire Vallot (4450 m) afin de reconstruire le contenu en aérosol de la moyenne troposphère, non urbaine, au-dessus de l'Europe depuis la période pré-industrielle. Les analyses se sont focalisées sur les espèces ioniques organiques dont l'étude n'avait pas été entreprise dans le cadre du projet ALPCLIM.

Ceci était motivé, d'une part, par le fait que, bien que ces espèces ne représentent probablement qu'une petite fraction de la masse totale de l'aérosol organique, elles sont solubles dans l'eau et peuvent donc au même titre que les sulfates jouer un rôle majeur comme noyaux de condensation (effet radiatif indirect). D'autre part, ce sont des aérosols de petite taille, faisant partie des PM<sub>10</sub>, donc pouvant être toxiques pour l'Homme en entrant dans les voies respiratoires. Enfin, pour la communauté des modélisations il devenait nécessaire de disposer des tendances de la fraction ionique des aérosols minéraux et organiques sur les dernières décennies, pour caractériser l'évolution passée et pour évaluer les modèles employés pour les projections futures.

Les contributions des différents partenaires européens au projet CARBOSOL étaient les suivantes :

**Institut für Umweltphysik, Heidelberg, Germany** : Analyse du Dissolved Organic Carbon, du radon, du <sup>210</sup>Pb et du <sup>14</sup>C

**Institute for analytical Chemistry, Vienna, Austria** : Analyse de la cellulose, séparation des monomères et polymères solubles dans l'eau

**Hungarian Academy of Sciences, Veszprém, Hungary** : Analyses des HULIS



**Departamento de Ambiente, Universidade de Aveiro, Portugal** : Analyses de BC, OC, levoglucosan et terpénoides

**Max-Planck-Institut fur Meteorology, Hamburg, Germany** : Modélisation chimie/transport/transfert radiatif(modèle REMO)

**Norwegian Meteorological Institute, Norway** : Modélisation chimie/transport et production secondaire d'aérosols organiques biogéniques, inventaires (modèle EMEP)

Enfin, le **Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (Grenoble, France, LGGE)** avait pour mission d'analyser la fraction ionique de l'aérosol dans la glace, ainsi que la fraction ionique de l'aérosol prélevé dans l'air par les filtres des stations CARBOSOL.

Dans le tableau 2.1, sont indiqués le nom de chaque site, l'altitude, la longitude, la latitude, le lieu géographique. Ils sont pointés sur la carte 2.1 Dans ces stations, les filtres étaient changés environ une fois par semaine sur la période septembre 2002 - septembre 2004.

Nom	Altitude	Longitude	Latitude	Lieu
Aveiro	4	-8.35	40.62	côte portugaise
K-pusztta	125	19.58	46.95	plaine hongroise
Puy de Dôme	1465	2.95	45.77	Massif Central
Schauinsland	1205	7.9	47.92	Forêt Noire
Sonnblick	3106	12.97	47.5	alpes autrichiennes

TABLEAU 2.1 – *Nom, lieu, altitude (m), longitude (degrés), latitude (degrés) pour les stations du projet CARBOSOL*

### 2.3 Méthode de mesures et de traitement des données

Le protocole d'analyse par chromatographie ionique, présenté en annexe B, a été utilisé pour toutes les mesures faites au LGGE concernant cette étude de la fraction

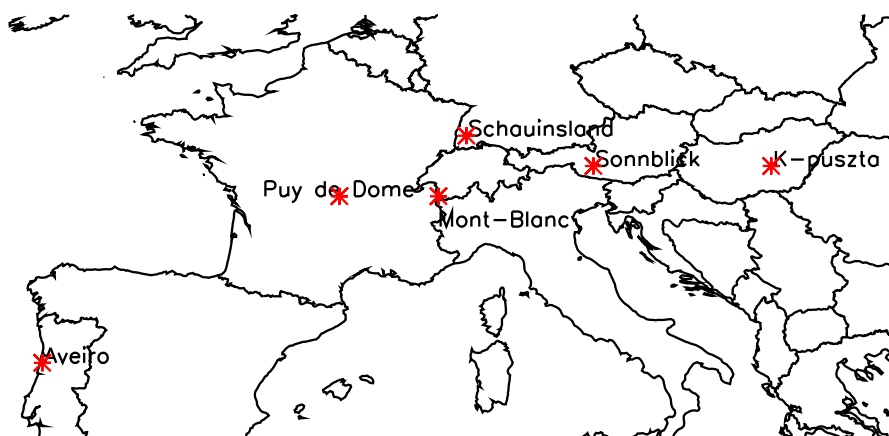


FIGURE 2.1 – Localisation des stations CARBOSOL

ionique de l'aérosol dans la glace et dans le névé. Ma contribution dans ces mesures a consisté en l'analyse de :

- 293 échantillons (les 23 premiers mètres) de la partie haute d'une carotte extraite en 1999 au Col du Dôme (longueur totale, pratiquement jusqu'au socle rocheux : 103 m) dans la pente de neige nord-ouest située sous l'Observatoire Vallot en direction du sommet du Mont Blanc,
- 46 échantillons de la carotte du Col du Dôme (extraite en 1994 (C10) couvrant la période 1970-1960) analysés antérieurement pour les espèces minérales (Preunkert (2001)),
- 49 échantillons d'une carotte du Col Gnifetti (forée en 1995 et couvrant environ 8 ans vers l'année 1850 (Armbruster (2000))) analysés également antérieurement pour les espèces minérales (Preunkert (2001)).

En outre, pour la partie "filtres atmosphériques", j'ai analysé, toujours par chromatographie ionique :

- 20 filtres en quartz couvrant la période de août 2000 à décembre 2001 de l'Observatoire Vallot (Massif du Mont-Blanc),
- 250 filtres des stations CARBOSOL et de Vallot (soit environ 1/3 des filtres)

pendant la période de mesures allant de septembre 2002 à septembre 2004.

D'après les résultats obtenus au cours du projet ALPCLIM, les concentrations dans la neige et l'atmosphère, pour les sites de haute altitude, présentent une très forte variation saisonnière avec des maxima marqués en été en liaison avec l'activité convective. Il était donc important d'examiner séparément les tendances d'été et celles d'hiver qui correspondent à des conditions de transport atmosphérique différentes et de ce fait à une influence différente des régions sources.

Suivant la méthode employée par Preunkert et al. (2000) pour la carotte C10, nous avons utilisé, pour la carotte de 1999, le profil d'ammonium afin de séparer les couches d'hiver de celles d'été (figure 2.2). Le critère de séparation été/hiver est l'apparition de trois échantillons successifs de concentrations d'ammonium supérieures à 10 ppb. Si nous appliquons ce critère, nous estimons que les 23 mètres du haut de la carotte de 1999 (11.7 m w.e.) couvrent 11 hivers. Cependant on remarque deux années particulières entre 6.8 et 7 m w.e ainsi qu'entre 10 et 10.25 m w.e. (repérées par des ellipses rouges sur la figure 2.2) où l'accumulation aurait été nettement plus faible que d'habitude (voir Annexe A pour les détails sur la physique d'un glacier). On peut également noter que ces couches ne contiennent pas de strates de fusion contrairement aux autres couches attribuées à un été. A ce stade, nous ferons l'hypothèse que ces deux couches ne sont pas en fait des couches d'été mais plutôt des couches d'hiver durant lesquelles une convection un peu inhabituelle a pris place entraînant une augmentation des teneurs en ammonium au-delà du critère des 10 ppb. Enfin, un autre facteur peut avoir joué ici : la résolution temporelle des analyses sur cette carotte de 1999 est de 30% plus élevée que celle effectuée sur la carotte de 1994 pour laquelle le critère de 10 ppb a été défini.

En conclusion, les 11.72 premiers mètres d'équivalent en eau couvrent neuf ans, de 1998 à 1990, et le début de l'année 1999. On obtient donc, en moyenne, une accumulation annuelle de 1.25 m w.e. Comme on le souhaitait initialement afin d'avoir accès à une plus longue période de temps que sur la carotte de 1994, cette valeur est inférieure à celle de la précédente carotte (accumulation annuelle de 2.5 m w.e. sur les 60 premiers mètres (Preunkert et al. (2000))). Malgré une plus faible accumulation annuelle, la carotte de 1999 contient encore en moyenne 30% de couche

## Col du Dome

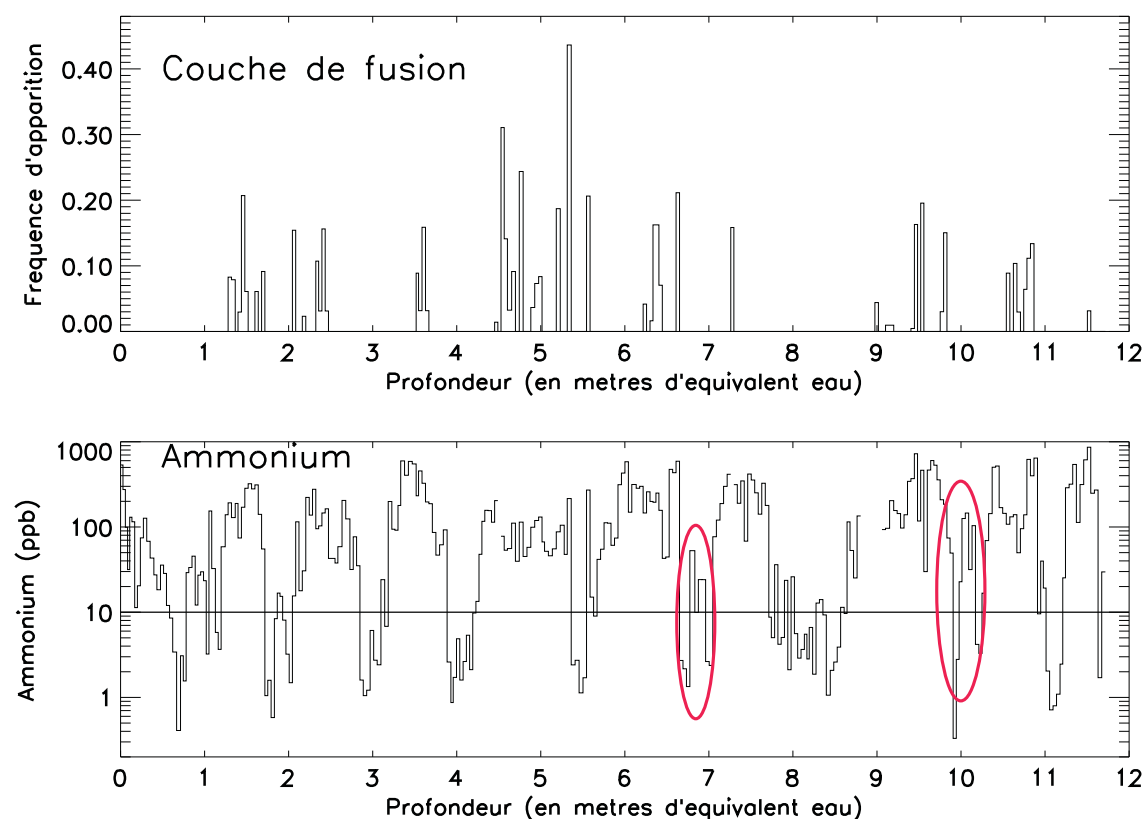


FIGURE 2.2 – Etude stratigraphique (couches de fusion visibles à l'œil) et profil d'ammonium sur les 12 premiers mètres de la carotte de 1999. Le trait horizontal reporté sur la courbe d'ammonium correspond au critère de 10 ppb (voir texte).

hivernale ce qui reste comparable aux 40% présents dans la carotte de 1994. Cette diminution relativement faible de la couche d'hiver par rapport à la diminution d'un facteur deux de l'accumulation annuelle entre les deux carottes laissait envisager que la carotte de 1999 couvrait plus de 75 ans enregistrés avec une résolution saisonnière. Ceci était un atout pour étendre la période de temps couverte par les enregistrements de la carotte de 1994 tout en gardant la possibilité cruciale d'examiner séparément les tendances d'été et d'hiver.

Deux types d'événements sporadiques peuvent avoir perturbé les signaux chimiques de ce type de carotte de glace, à savoir une contamination liée au passage d'un alpiniste effectuant la montée au Mont-Blanc (le refuge Vallot du Club Alpin Français situé quelques mètres au dessus de l'observatoire est un passage obligé) ou

une arrivée de poussières sahariennes sur les Alpes.

Parmi toutes les espèces mesurées, le comportement du nitrite apparaît surprenant avec quelques échantillons présentant une teneur près de 50 fois supérieure à la teneur habituelle et tous situés vers 9 m w.e. (figure 2.3). Cette anomalie en nitrite suggère une contamination spécifique. Afin d'en identifier l'origine, nous avons comparé la chimie de ces quelques échantillons avec les valeurs habituellement rencontrées en été et ce pour toutes les espèces. Il apparaît que cet accident est accompagné de valeurs anormalement élevées (près d'un facteur 50 également) de sodium, chlore et potassium (voir la figure 2.3 pour cette espèce). La présence de chlorure de sodium et de potassium suggère la présence d'urine dans cette couche. De manière générale, toutes les espèces organiques sont également enrichies d'un facteur voisin de 6 et l'on peut en particulier mentionner un enrichissement en lactate, un produit présent dans le corps humain en cas d'effort intense. La présence de nitrite ici n'est pas claire mais il est très souvent présent dans les conservateurs d'aliments. Nous concluons de ces observations que cette couche a vu le passage d'un alpiniste qui a manifestement fait une pause et s'est alimenté. Les 6 échantillons concernés ont donc été écartés de la discussion.

Les apports sahariens perturbent également la chimie des couches de neige dans les Alpes (de Angelis and Gaudichet (1991), Wagenbach and Preunkert (1996a)). Du fait que la fréquence de ces apports est variable au cours du temps il est nécessaire d'en tenir compte dans l'examen des tendances temporelles. L'identification de ces événements a été effectuée suivant le critère appliqué antérieurement à la carotte de 1994 par Preunkert et al. (2000), à savoir les échantillons riches en calcium et présentant une faible acidité (liée à la présence de carbonate de calcium). L'acidité est calculée à partir de l'examen de la différence entre la somme des anions et la somme des cations, exprimée en équivalents (les noms et formules des acides organiques sont en Annexe B) :

$$\begin{aligned}
 [H^+] = & [F^-] + [Cl^-] + [NO_3^-] + [SO_4^{2-}] + [CH_3CH(OH)COO^-] + [CH_3COO^-] + \\
 & [CH_3CH_2COO^-] + [HOCH_2COO^-] + [HCOO^-] + [HCOCOO^-] + \\
 & [(CH_2)_3C_2O_4^{2-}] + [(CH_2)_2C_2O_4^{2-}] + [CH_2CH(OH)C_2O_4^{2-}] + [CH_2C_2O_4^{2-}] +
 \end{aligned}$$

## Col du Dome

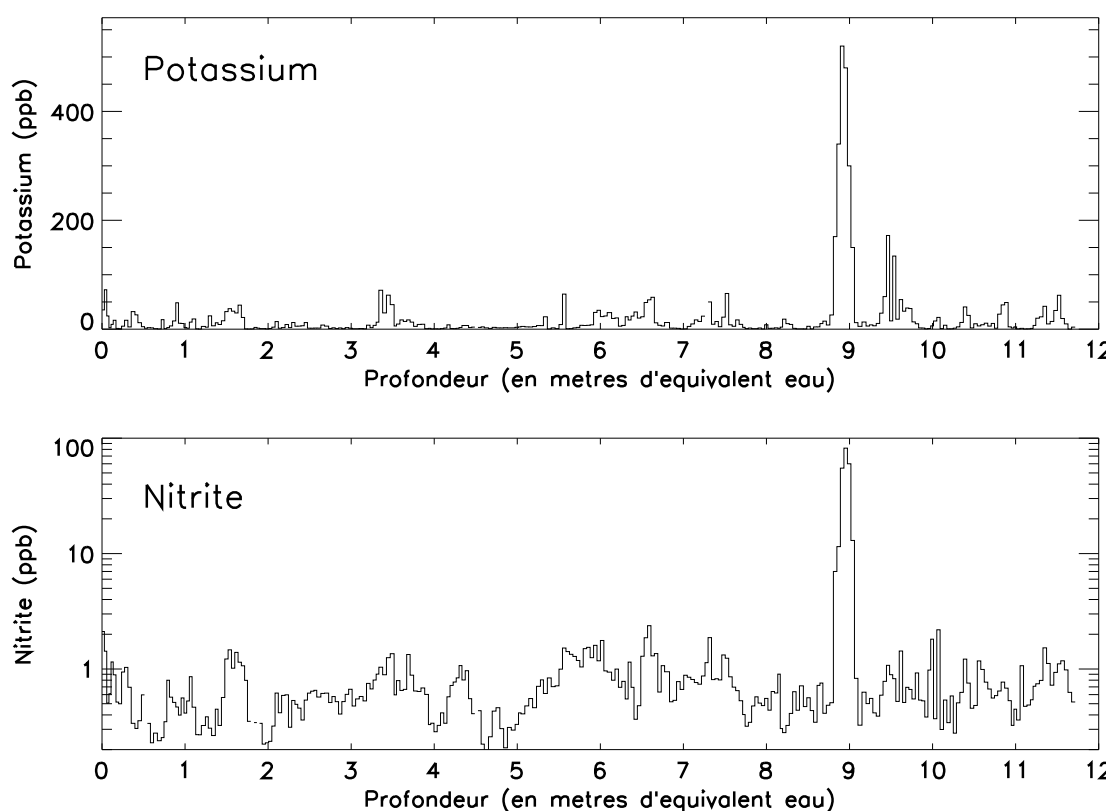


FIGURE 2.3 – Concentrations en ppb en potassium et nitrite dans les 12 premiers mètres de la carotte de 1999.

$$[C_2O_4^{2-}] - [Na^+] - [K^+] - [Mg^{2+}] - [Ca^{2+}] - [NH_4^+]$$

De manière plus précise, les échantillons considérés comme contenant des apports sahariens sont ceux pour lesquels l'acidité est inférieure au premier quartile de la courbe lissée en fonction du temps de l'acidité et présentant des concentrations de calcium supérieures à 100 ppb en été et 20 ppb en hiver. L'utilisation du critère de faible acidité par rapport à la courbe lissée est rendue nécessaire par le fait que l'acidité des précipitations a évolué au cours du temps. Le nombre d'échantillons ainsi considérés comme contaminés par des apports sahariens dans les trois séries de données obtenues dans ce travail est reporté dans le tableau 2.2. Pour ces échantillons, les valeurs de sulfate (perturbées par un apport de gypse) ont été corrigées comme suit :  $[SO_4^{2-}]_{cor.} = [SO_4^{2-}] - 0.59 [Ca^{2+}]$  où 0.59 est le rapport massique

moyen  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Ca}^{2+}]$  observé par Wagenbach and Preunkert (1996b) et Preunkert et al. (2001a) dans les couches de glace des Alpes datant de la période pré-industrielle contenant des poussières sahariennes.

	été		hiver		
Série	Ntotal	Nsaharien	Ntotal	Nsaharien	$N_{\text{NH}_4 > 10\text{ppb}}$
Col du Dôme (1990-1999)	203	19	90	5	17
Col du Dôme (1960-1970)	37	3	9	0	2
Col Gnifetti (1850)	36	10	13	0	6

TABLEAU 2.2 – *Nombre d'échantillons considérés comme contaminés par des apports sahariens en été et en hiver et nombre d'échantillons d'hiver ayant une teneur en ammonium supérieure à 10 ppb pour les trois séries d'échantillons étudiés. Ntotal représente le nombre d'échantillons total*

Enfin comme indiqué précédemment, certains échantillons d'hiver contiennent plus de 10 ppb d'ammonium. Leur nombre est reporté également dans le tableau 2.2 et ils ne seront pas considérés dans le calcul des moyennes hivernales.

A partir des données validées et corrigées, on calcule les moyennes estivales et hivernales pour chaque année puis les moyennes et écart-types des étés et des hivers.

## 2.4 Analyse des résultats obtenus

### 2.4.1 Analyse de la carotte de glace

L'évolution des concentrations des espèces chimiques obtenue le long du haut de la carotte de 1999 du Col du Dôme couvrant la dernière décennie est présentée en figures 2.4, 2.5, 2.6 et 2.7. Les discontinuités qui apparaissent dans le profil de certaines espèces indiquent des valeurs inférieures à la limite de détection ou encore la série d'échantillons contaminés par le passage d'un alpiniste. On remarque ici le glyoxylate est très peu souvent détecté, et l'on ne s'intéressera plus à cette espèce dans la suite de la discussion.

Les moyennes estivales et hivernales ainsi que leur variabilité inter-annuelle ont été calculées et sont reportées dans les tableaux 2.3 et 2.4. Dans ces tableaux, les

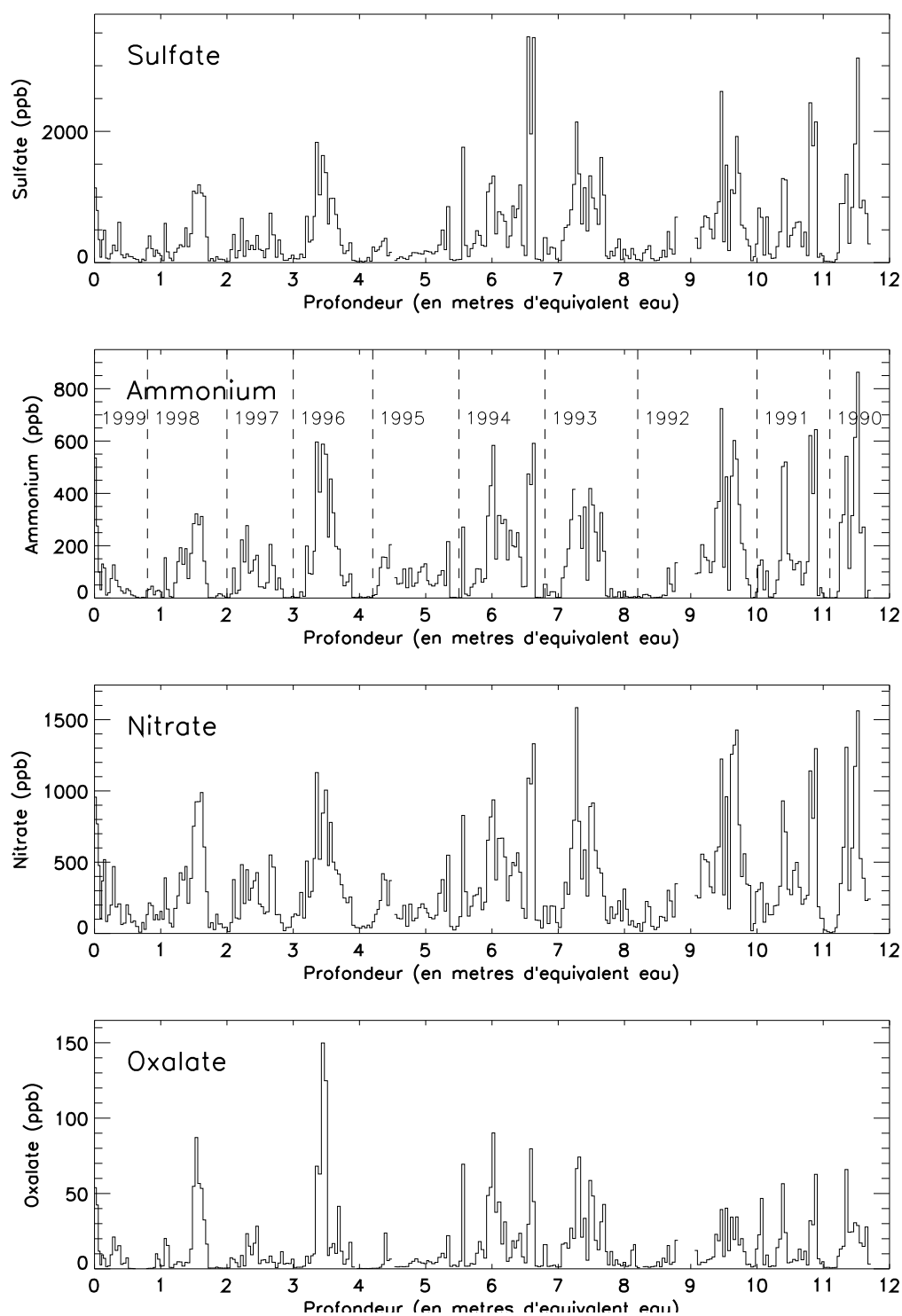


FIGURE 2.4 – Teneurs brutes pour les années 1990-1999 (en ppb), pour les espèces chimiques suivantes : sulfate, ammonium, nitrate et oxalate. En abscisses, se trouve la profondeur à laquelle est faite la mesure (en mètres d'équivalent en eau). Sur le graphique de l'ammonium sont représentées les années, repérées grâce aux variations inter-saisonnières du composé.



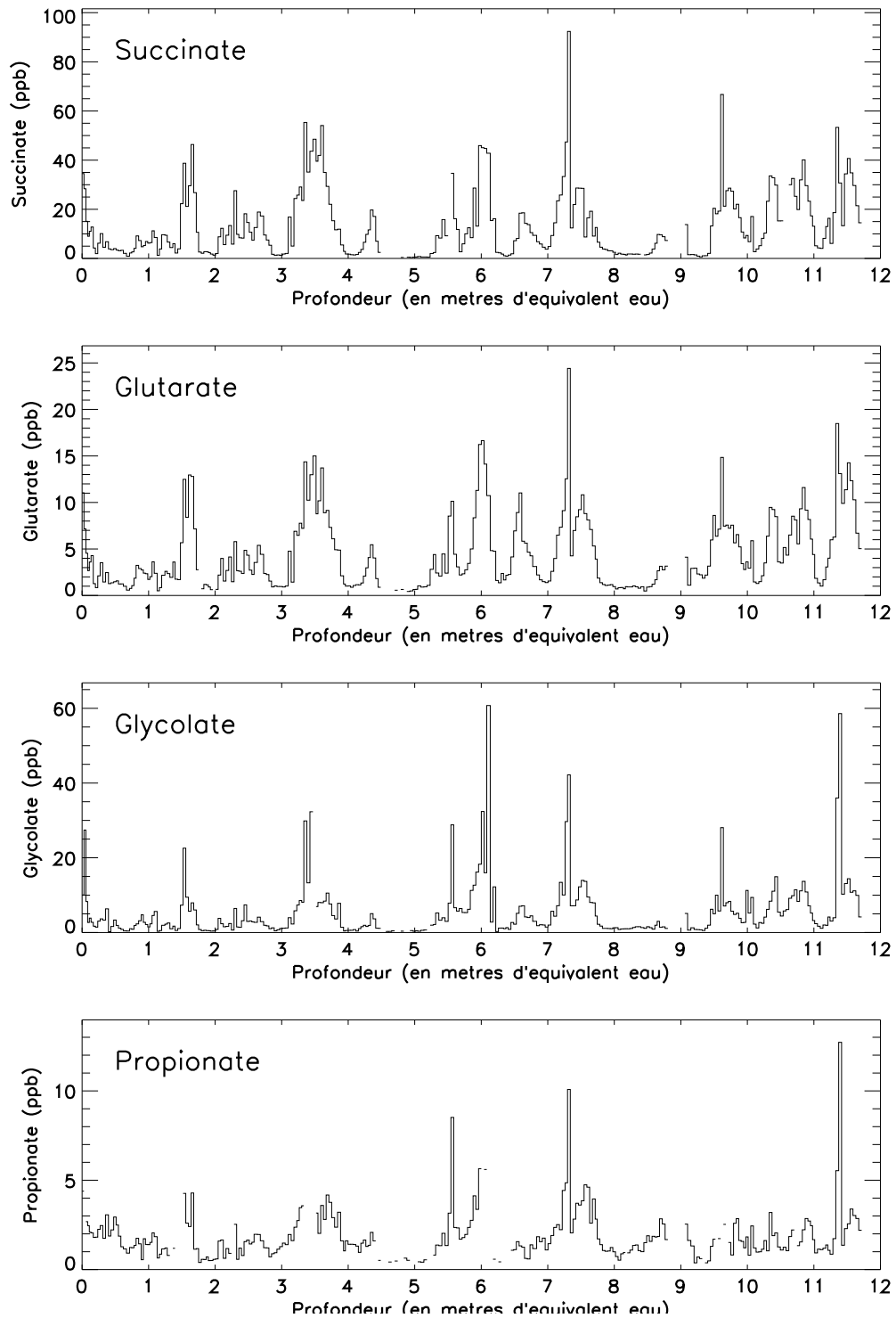


FIGURE 2.5 – Même figure que la figure 2.4 pour le succinate, le glutarate, le glycolate et le propionate.

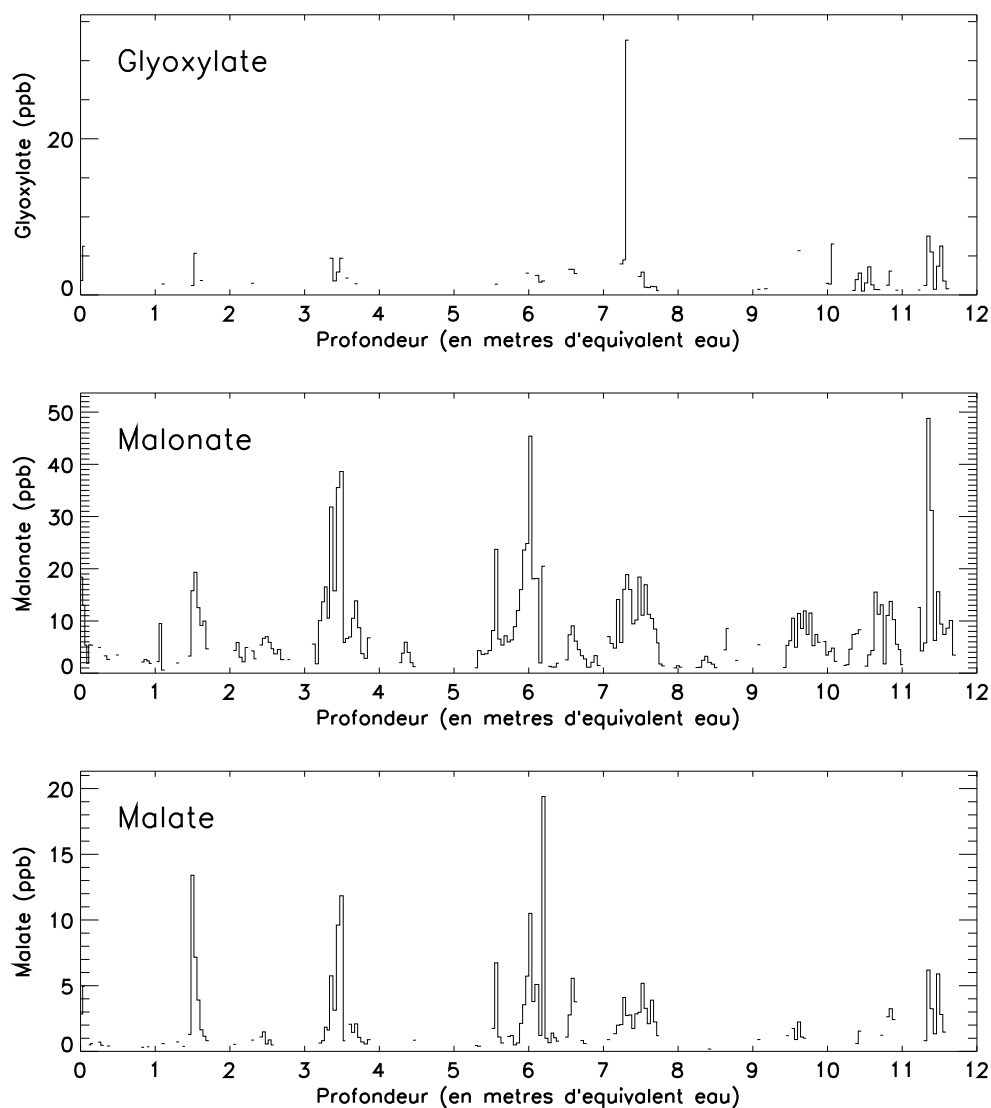


FIGURE 2.6 – Mêmes figures que la figure 2.4 pour le glyoxylate, le malonate et le malate.

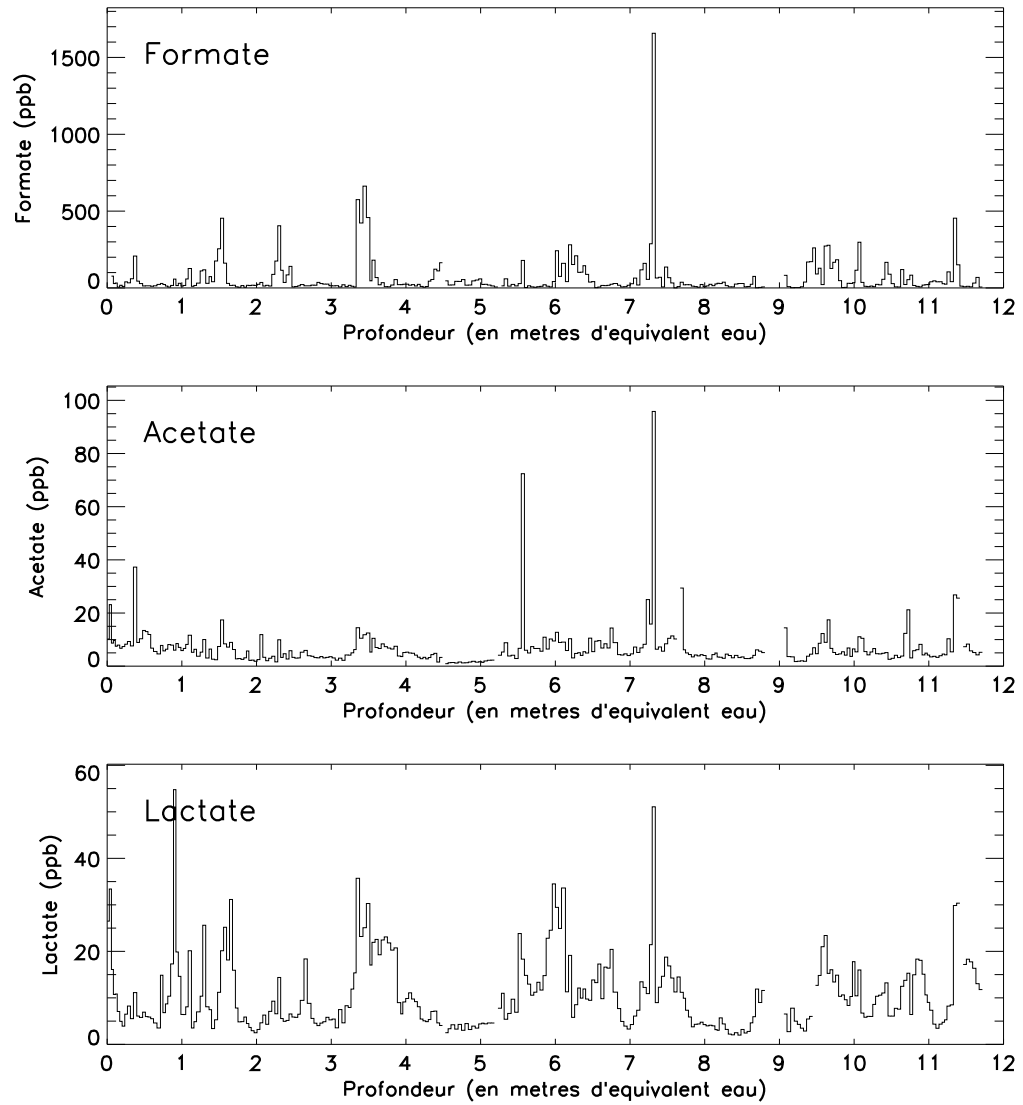


FIGURE 2.7 – Même figure que la figure 2.4 pour le formate, l'acétate et le lactate.

## Chapitre 2. Mesures de la fraction ionique de l'aérosol

concentrations en formate, acétate et lactate ont été reportées pour mémoire mais ces trois espèces ne sont pas présentes à l'état d'aérosol et ne seront donc pas discutées dans la suite de ce chapitre.

	limite de détection	Col du Dôme 1999-1990	
		été	hiver
Sulfate	1	542.4 (261.3)	55.7 (23.5)
Ammonium	0.2	173.2 (71.1)	3.1 (1)
Nitrate	0.4	410.7 (134.8)	61.5 (23.3)
Oxalate	0.1	16.1 (8.6)	1.6 (1.3)
Succinate	0.25	15.3 (8)	5.3 (3.5)
Glutarate	0.25	5 (2.3)	1.9 (1.2)
Glycolate	/	5.8 (3.4)	1.8 (1.3)
Propionate	/	2.1 (0.8)	1.2 (0.3)
Malonate	1	6.1<m<6.4 (3.9)	0.9<m<1.6 (1.3)
Malate	0.3	1<m<1.2 (0.9)	0.07<m<0.3 (0.1)
Glyoxylate	0.5	0.4<m<0.82 (0.3)	0<m<0.5
Formate	0.8	55.4 (25.2)	21 (7.3)
Acétate	0.1	7 (3.1)	4.5 (1.4)
Lactate	0.4	11.5 (4.5)	6.9 (3)

TABLEAU 2.3 – *Limites de détection de chaque composé chimique, ainsi que moyennes et écart-types - entre parenthèses - estivaux et hivernaux des teneurs, en ppb, pour la période de 1990 à 1999. <m< signifie que la moyenne est comprise entre ces deux valeurs. Elle n'a pu être déterminée précisément en raison d'un grand nombre de concentrations inférieures au seuil de détection du chromatographe.*

Si on compare les moyennes estivales des trois plus importants composés minéraux que sont le sulfate, le nitrate et l'ammonium pour la période 1990-1999 avec les teneurs de la précédente carotte pour la période 1988-1993 (Preunkert et al. (2000)), on constate que les valeurs sont très proches : 542 ppb contre 620 ppb de sulfate, 173 ppb contre 180 ppb d'ammonium, et 411 ppb contre 440 ppb de nitrate.

Le tableau 2.5 compare les moyennes estivales des teneurs en acides dicarboxy-

	<b>Col du Dôme 1970-1960</b>		<b>Col Gnifetti 1850-1842</b>	
	été	hiver	été	hiver
Sulfate	494.4 (219.4)	104.7 (20.6)	79 (40.5)	32 (28.1)
Ammonium	110.8 (48.4)	6.8 (3.1)	67 (32.3)	5.7 (2.7)
Nitrate	183.6 (71.7)	43.5 (7.9)	119.8 (68.3)	30.6 (13.5)
Oxalate	7.1 (7.6)	2.2 (1.2)	13.8 (7.7)	3.3 (2.4)
Succinate	9.1 (4.6)	5.5 (6.4)	1.3<m<1.4 (2.6)	0.2<m<0.3 (0.1)
Glutarate	2.5 (1)	1.6 (1.2)	0.5<m<0.6 (0.4)	0.09<m<0.3 (0.1)
Glycolate	7.6 (4.3)	5.2 (4.5)	1.6 (0.9)	0.4 (0)
Propionate	1.6 (0.3)	1.8 (0.4)	1.1 (0.4)	0.6 (0.1)
Malonate	2.5<m<2.9 (1.9)	0.8<m<1.6 (1.3)	0.2<m<1.1 (0.3)	ND
Malate	0.2<m<0.4 (0.3)	0<m<0.3	ND	ND
Glycoxylate	0.5<m<0.7 (0.5)	0.3<m<0.5 (0.2)	ND	ND
Formate	64.4 (53.6)	43.4 (8.2)	86.8 (46.5)	13.2 (4.9)
Acétate	17.5 (2.5)	22 (5.4)	8.3 (3.1)	3.6 (0.6)
Lactate	5.8 (2.1)	3.6 (2.5)	2.7 (2.1)	0.9 (0.2)

TABLEAU 2.4 – *Moyennes et écart-types - entre parenthèses - estivaux et hivernaux des concentrations en aérosols, en ppb, selon la période. Le signe inférieur < signifie que la moyenne est inférieure ou égale cette valeur. ND, NO DATA, signifie que cette espèce n'a pas été détectée pour cette série d'échantillons. Les concentrations sont inférieures au seuil de détection du chromatographe.*

liques pour la période 1990-1999 dans la neige du Col du Dôme avec les mesures effectuées à Sonnblick (Autriche, 3100 mètres d'altitude) dans l'eau nuageuse de quelques épisodes en avril-mai (Limbeck and Puxbaum (2000)). Comme on peut s'y attendre, les concentrations sont plus faibles au Col du Dôme qu'à Sonnblick, car ce site de mesures est à une altitude plus faible que le Col du Dôme. Par ailleurs on observe, en général, en un site donné une dilution des concentrations entre l'eau de nuage et les flocons de neige et ce d'autant plus que le givrage de la neige est faible. En effet, un flocon de neige croît d'abord par diffusion de vapeur à partir d'un noyau de glace et les gouttelettes d'eau du nuage présentes à la surface du flocon résultent de la collision entre gouttelettes d'eau liquide et la particule solide (phénomène de givrage). Plus le flocon est givré, plus il contient d'eau nuageuse solidifiée et moins l'écart entre composition de l'eau de nuage et du flocon sera grande. En outre, les mesures réalisées à Sonnblick sont ponctuelles (expérience faite sur 2 jours), tandis que nos données sont des moyennes sur dix ans. Tout ceci rend la comparaison délicate. Toutefois on peut constater que la "hiérarchie" dans l'abondance des concentrations en acides organiques est la même, avec une dominance de l'oxalate suivi du succinate.

	Col du Dôme 1990-1990	Sonnblick
Sulfate	542.4	1150
Oxalate	16.1	180
Succinate	15.3	90
Glutarate	5	15
Glycolate	5.8	ND
Propionate	2.1	ND
Malonate	6.1<m<6.4	35
Malate	1<m<1.2	ND

TABLEAU 2.5 – Moyennes estivales des teneurs en acides dicarboxyliques dans la neige du Mont-Blanc comparées avec les valeurs mesurées dans l'eau nuageuse à Sonnblick. ND, NO DATA, signifie que cette espèce n'a pas été mesurée.

Les figures 2.8 et 2.9 indiquent pour chaque espèce le cycle saisonnier moyen sur les 10 ans couverts par la carotte de 1999. On constate que, tout comme ce qui avait été observé pour les espèces minérales (Preunkert et al. (2001b)), la plupart des carboxylates présentent un cycle saisonnier assez marqué avec un maximum en été. Rappelons l'importance de cette observation pour pouvoir examiner séparément les tendances d'hiver et d'été. Pour le sulfate et le nitrate, dont les sources majoritairement anthropiques varient peu au cours d'une année, les variations entre l'été et l'hiver sont vraisemblablement liées au changement saisonnier des échanges verticaux entre la couche limite polluée et la troposphère libre. Comme le montre la figure 2.8, l'amplitude saisonnière pour ces espèces est voisine d'un facteur 5. Parmi les espèces organiques, l'oxalate montre un facteur été/hiver un peu supérieur (voisin de 6.4) et le succinate un rapport plus faible de 3.

Afin de détecter d'éventuelles tendances anthropiques pour les acides dicarboxyliques, on a calculé les facteurs d'augmentation depuis l'ère pré-industrielle (autour de 1850) et respectivement 1960-1970, 1990-1999. Ces calculs n'ont été faits que pour la période estivale, en raison des très faibles teneurs en aérosols organiques dans les couches profondes hivernales du Col Gnifetti.

	<b>Col du Dôme 1999-1990</b>	<b>Col du Dôme 1970-1960</b>
Sulfate	6.8	6.2
Ammonium	2.6	1.6
Nitrate	3.4	1.5
Oxalate	1.2	0.5
Succinate	11.8	7
Glutarate	9	4.5
Glycolate	3.6	4.7
Propionate	2	1.5

TABLEAU 2.6 – *Facteur d'augmentation des concentrations estivales entre la période pré-industrielle (série du Col Gnifetti vers 1850) et 1960-1970 d'une part, et 1990-1999 d'autre part.*

On constate une augmentation importante des teneurs en sulfate entre le milieu

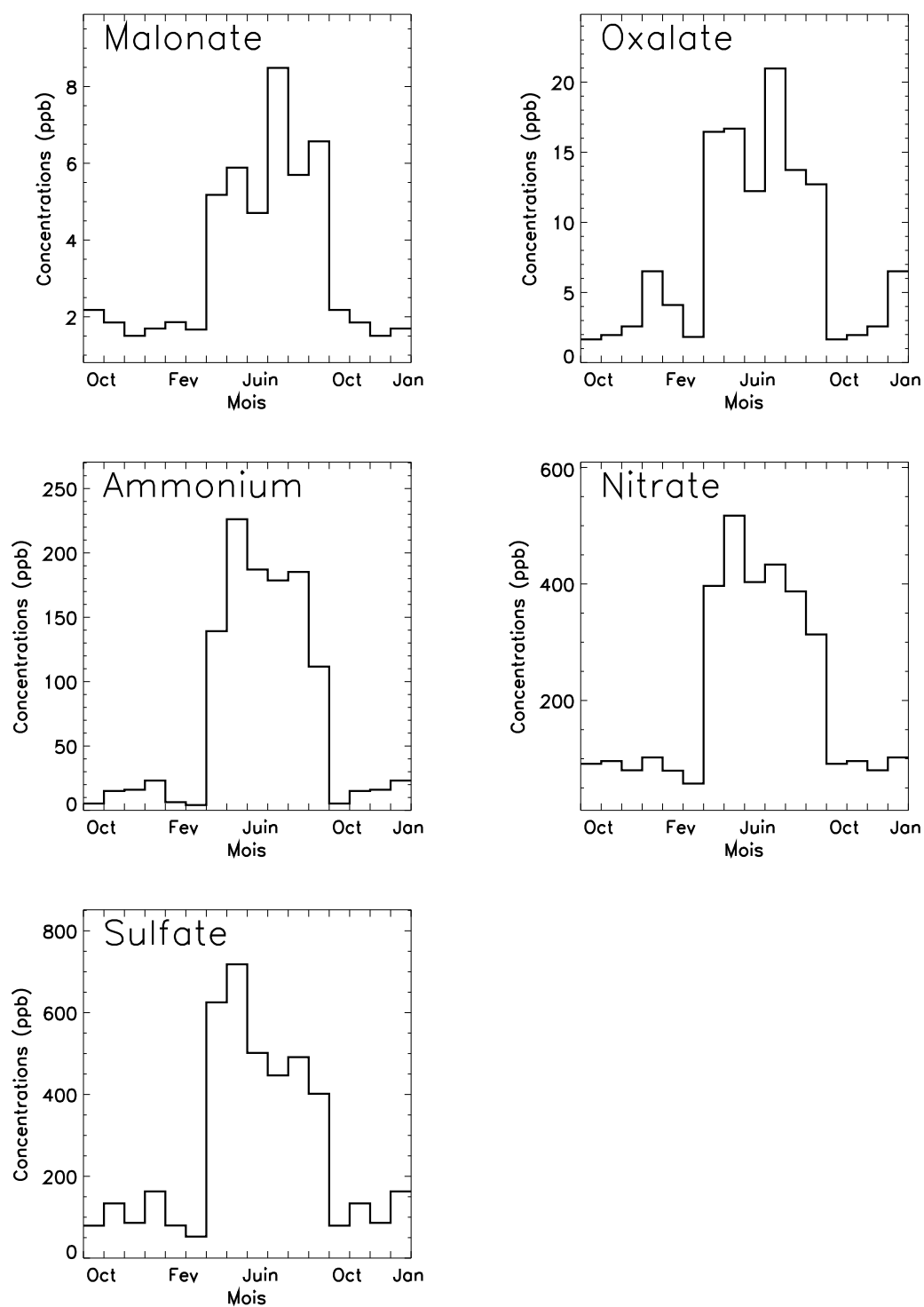


FIGURE 2.8 – Cycles saisonniers des aérosols (malonate, oxalate, ammonium, nitrate et sulfate) : les concentrations mensuelles (en ppb) ont été calculées sur la période 1990-1999.



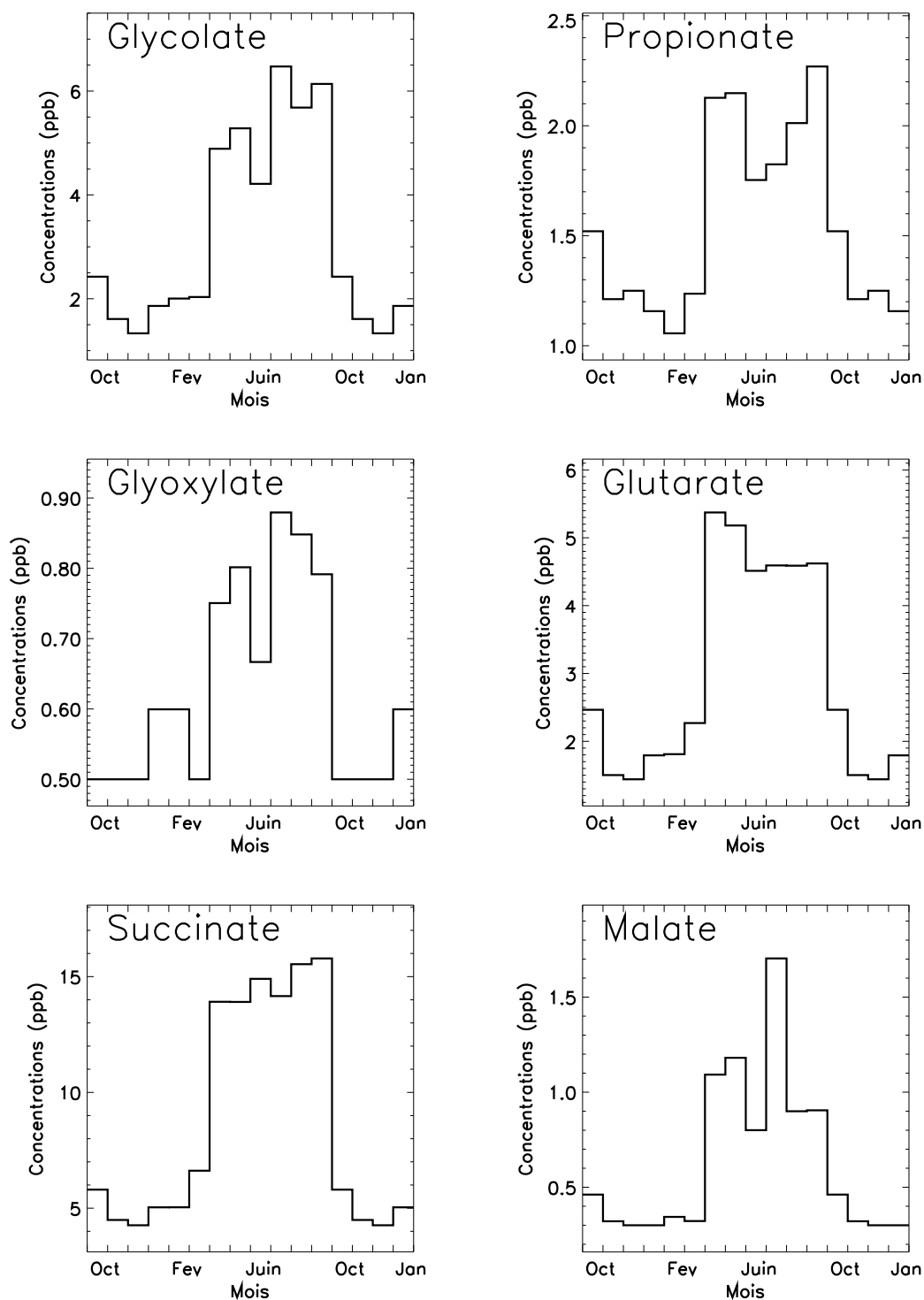


FIGURE 2.9 – Même figure que la figure 2.8 pour les aérosols suivants : glycolate, propionate, glyoxylate, glutarate, succinate et malate.

du siècle dernier et les années 1960-1970, puis une tendance à la stabilisation de nos jours. En fait, le maximum de teneurs en sulfate a été atteint au cours des années 1980-1990 (Preunkert et al. (2001b)). Les années 60 et 90 se situent donc de part et d'autre de ce maximum. D'où une impression de stabilisation, qui correspond dans la réalité à une décroissance des concentrations en sulfate. La suite de l'analyse glaciochimique de la carotte du Col du Dôme de 1999 permettra de confirmer ces résultats.

En revanche, les teneurs des deux composés azotés, que sont le nitrate et l'ammonium, n'ont pas évolué de la même manière que le sulfate. Les teneurs augmentent d'abord lentement jusqu'aux années 60, puis plus fortement par la suite, en étant multipliées par 3 environ par rapport à la période pré-industrielle. Ceci confirme les résultats antérieurs de la carotte de glace précédente.

Les concentrations en oxalate ne présentent pas de tendance significative à la hausse ou à la baisse. Par contre, les teneurs des autres composés organiques ont tendance à croître depuis la période pré-industrielle. En outre, tous semblent se comporter comme le nitrate plutôt que comme le sulfate, avec des concentrations qui continuent d'augmenter après 1980. Pour le succinate et le glutarate, les valeurs ont été multipliées par 10 environ entre la période pré-industrielle et l'époque actuelle. En ce qui concerne les autres espèces, l'augmentation est plus faible. On constate enfin que des espèces qui sont mal ou non pas détectées dans les années 1850, comme par exemple le malonate ou le malate, le deviennent dans la neige récente (voir tableaux 2.3 et 2.4).

### 2.4.2 Analyse des concentrations atmosphériques

Parallèlement à ces mesures dans la carotte de glace du Mont-Blanc, des mesures ont été réalisées sur les filtres des stations de prélèvement de CARBOSOL et sur ceux de l'Observatoire Vallot. Les filtres couvrent environ une semaine. Pour l'analyse de la fraction soluble de l'aérosol, ils sont mis dans un flacon en verre, préalablement nettoyé à l'eau dé-ionisée et séché en salle sans poussière, avec 10 ml d'eau dé-ionisée. Le lendemain, le liquide du flacon est analysé par chromatographie ionique.

Tout d'abord, nous avons mesuré certains filtres couvrant la période avril-août

2000 de l'échantillonneur d'aérosols installé à l'Observatoire Vallot. Ils sont comparés, dans le tableau 2.7, aux mesures d'aérosols effectuées à Sonnblick (Limbeck and Puxbaum (1999)). Ici encore nous pouvons observer la prédominance de l'oxalate sur le succinate et le malonate. Les résultats deviennent beaucoup plus faciles à comparer, s'agissant de mesures d'aérosols dans les deux sites. Ainsi un facteur 5 environ de diminution est observé pour les trois espèces entre Sonnblick et le Mont-Blanc, ce qui reflète probablement l'affaiblissement des concentrations entre 3000 et 4000 m d'altitude.

	Observatoire Vallot	Sonnblick
Oxalate	41.2	220
Succinate	3.73	20
Malonate	4.23	31

TABLEAU 2.7 – Concentrations atmosphériques en  $ng.m^{-3}$  en aérosols à l'Observatoire Vallot et à Sonnblick.

En outre, j'ai collaboré à l'analyse de la composition chimique des filtres des 6 stations de mesures de CARBOSOL. La période de mesures s'est étendue de septembre 2002 à septembre 2004. Comme dans la carotte de glace, des mesures de sulfate, nitrate, ammonium, et autres espèces minérales ainsi que des espèces organiques (acides carboxyliques et dicarboxyliques) ont été faites. La figure 2.10 présente les mesures de sulfate pour la station du Puy de Dôme.

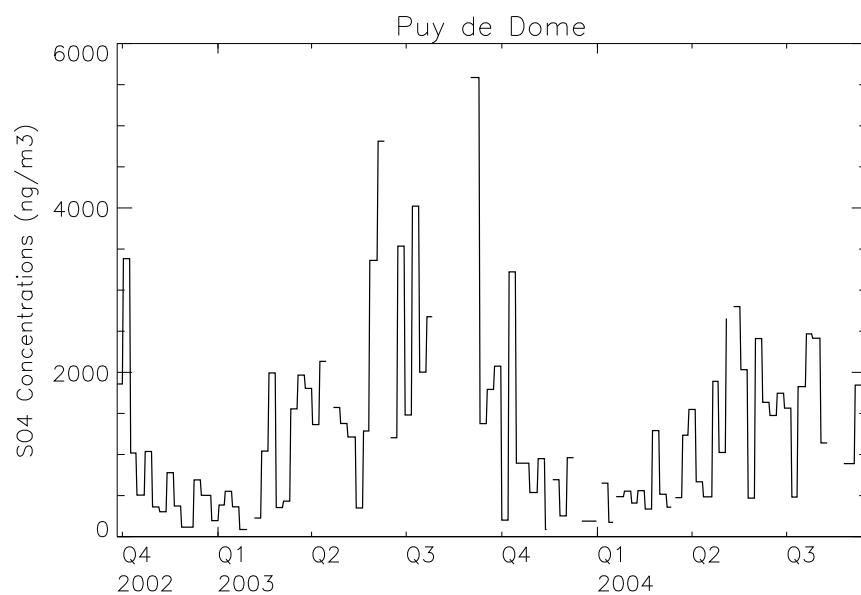


FIGURE 2.10 – Concentrations de Sulfate en  $\text{ng/m}^3$  au Puy de Dôme pour les années 2002, 2003 et 2004.

## 2.5 Conclusion

Cette toute première étude d'ions organiques (glycolate, glyoxylate, glutarate, malate, malonate, propionate et succinate) dans la neige du Mont-Blanc a permis d'avancer les points suivants :

- Tous ces composés sont présents à des niveaux suffisants pour être détectés dans la neige et la glace. Ils sont également mesurables dans l'aérosol atmosphérique collecté à l'Observatoire Vallot garantissant pour le futur la possibilité d'établir leur relation "air-neige" nécessaire à l'inversion des données glace en teneurs atmosphériques.
- Tout comme les espèces minérales, la glace du Mont-Blanc permet d'examiner séparément l'évolution des teneurs en été et en hiver.
- L'oxalate et le succinate sont les deux composés les plus abondants dans la neige et dans l'aérosol atmosphérique de haute altitude et représentent au moins 5% du carbone de l'aérosol organique.

Toutefois, afin de progresser sur l'origine des tendances anthropiques mises en évidence par ce travail, il fallait rapidement disposer des profils temporels complets de ces espèces organiques. Ce travail a été réalisé pendant le projet CARBOSOL par Legrand et al. (2007) et l'évolution temporelle de ces espèces est tracée en figure 2.11. En outre, les résultats issus de l'analyse de toute la carotte de glace et des filtres des six stations CARBOSOL par les autres membres du projet CARBOSOL sont détaillés dans l'article de Preunkert et al. (2007, D23S12) repris en intégralité dans l'annexe E.

Les conclusions de ce travail sont les suivantes :

- Les concentrations de la plupart des diacides ont augmenté d'un facteur 2 à 6 après la guerre à l'exception notoire de l'oxalate. L'étude des diacides présents dans l'atmosphère actuelle ayant permis de conclure à leur origine biogénique secondaire, les augmentations d'après-guerre que nous observons dans la glace sont vraisemblablement dues à une augmentation de leur production en réponse à l'augmentation de la capacité oxydante de l'atmosphère. Cette conclusion est d'ailleurs en accord avec l'étude de Kanakidou et al. (2000) qui simulait une

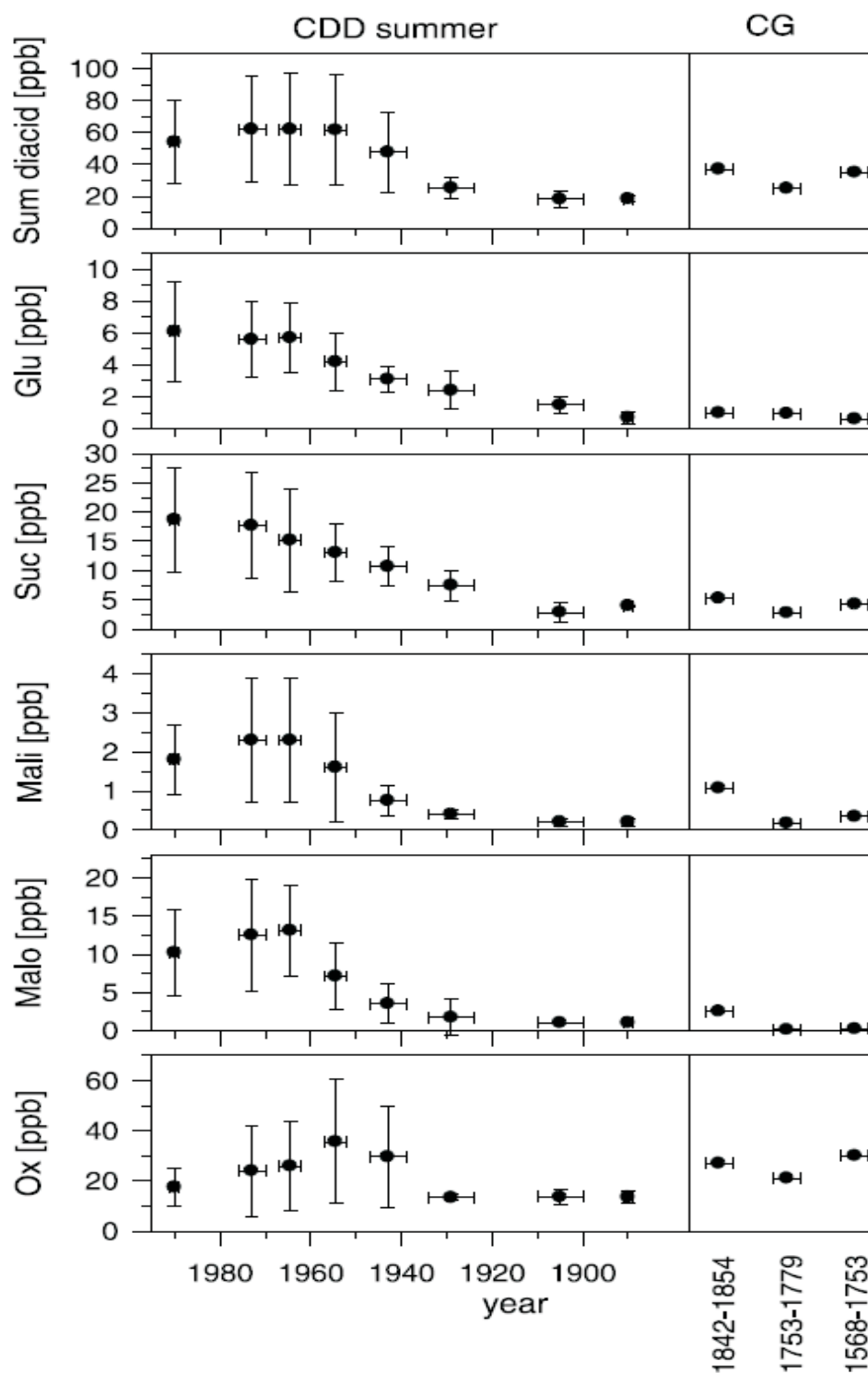


FIGURE 2.11 – évolution temporelle des dicarboxyliques (C2-C5, glutarate (Glu), succinate (Suc), malate (Mali), malonate (Malo), oxalate (Ox)) en été dans la carotte du Mont-Blanc (notée CDD) et dans la carotte du Col Gnifetti (notée CG). Les points correspondent à la moyenne, les barres verticales à l'écart-type et les barres horizontales à la période de temps couverte (Legrand et al. (2007)).

- augmentation de la production d'aérosol organique secondaire depuis l'ère pré-industrielle en réponse aux augmentations d'ozone sur l'Europe. En outre, les concentrations de levoglucosan (sucre issu de la combustion de la cellulose) plus élevées en hiver qu'en été démontrent que les teneurs en carbone organique (notamment en acides dicarboxyliques) sont principalement dues aux combustions de biomasse pour le chauffage (Puxbaum et al. (2007, D23S05)).
- En ce qui concerne l'oxalate, le changement de pH des précipitations expliquerait son évolution depuis la seconde guerre mondiale (Legrand et al. (2007)).
  - Une nouvelle carotte forée au Mont-Blanc en septembre 2005 va permettre de confirmer ces résultats. Les aérosols organiques étant à l'état de traces, il faut s'assurer qu'aucune contamination, qu'aucun problème de datation dû au tassement trop rapide et/ou à la disparition des couches hivernales n'a pu "fausser" les mesures. La confrontation des résultats obtenus avec la carotte de 1999 et celle de 2005 sera importante pour connaître la composition en aérosols organiques de l'atmosphère européenne passée et présente.





## Chapitre 3

# Etude de la modélisation du transport en altitude via le $^{210}\text{Pb}$

### 3.1 Introduction

Avant d'introduire les réactions liées aux espèces soufrées et d'effectuer des simulations avec l'ensemble de la chimie disponible dans MOCAGE, il était judicieux de s'intéresser à l'aptitude du modèle à transporter, notamment par convection et diffusion verticale, des particules des basses couches vers la haute altitude. En effet, les modèles numériques représentent de façon approchée (paramétrée) des processus qui se passent à des échelles inférieures à la maille ; c'est une source d'erreur majeure dans les simulations, d'autant plus forte en général que la résolution est basse. C'est le cas, en particulier, des phénomènes de convection sur le relief, qui nous intéressent pour notre étude. Par conséquent, nous avons réalisé des simulations du Plomb 210,  $^{210}\text{Pb}$ , excellent traceur lessivable et passif (c'est-à-dire sans réaction chimique) du transport, pour les années 2002, 2003 et 2004. En outre, le  $^{210}\text{Pb}$  et l'aérosol sulfate ont un comportement semblable en terme de transport (Hammer et al. (2007)). Si on regarde la figure 3.1, on constate qu'il y a une bonne corrélation ( $R=0.6$ ) entre les mesures de sulfate et les mesures de  $^{210}\text{Pb}$  à l'Observatoire de Sonnblick. Les simulations de  $^{210}\text{Pb}$  permettent de décorréliser la validation du transport de la validation des émissions et de la représentation de la chimie gazeuse et aqueuse. Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'un article soumis à *Geoscientific Model*

Development et présenté en annexe C.

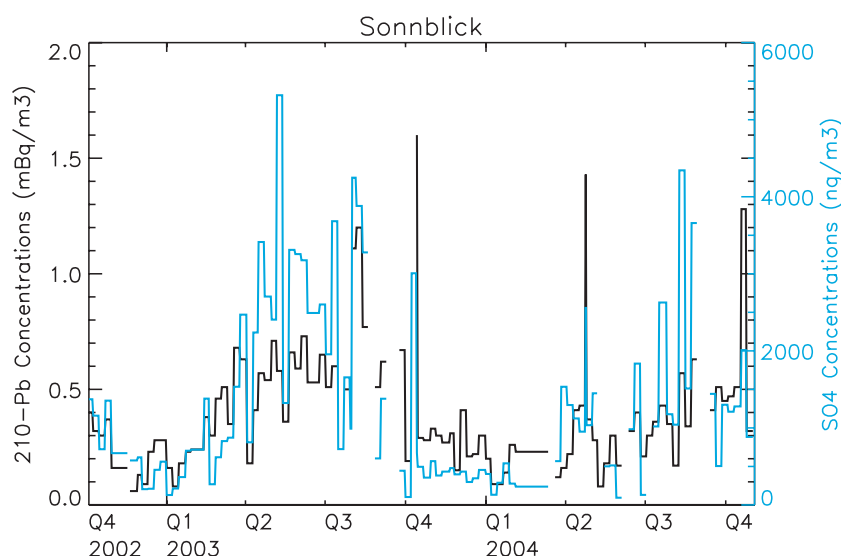


FIGURE 3.1 – Concentrations de Plomb 210 (en noir) et de Sulfate (en cyan) à l’Observatoire de Sonnblick (Autriche, 3100 mètres d’altitude), pour les années 2002, 2003 et 2004.

## 3.2 Représentation des processus de transport et de lessivage dans MOCAGE

Pour le modèle de chimie-transport MOCAGE, la convection et la diffusion turbulente sont des processus essentiels. En effet, ces deux phénomènes de petite échelle participent, avec l’advection de grande échelle, au transport des différentes espèces chimiques, en particulier sur la verticale. En outre, comme on l’a vu dans le chapitre précédent concernant les mesures dans la carotte de glace du Mont-Blanc, la convection peut, à elle seule, être responsable du transport des polluants des basses couches vers la haute troposphère. Il est donc primordial que ces deux processus sous-maille du modèle MOCAGE soient correctement paramétrés. Les schémas de paramétrages utilisés pour ces deux phénomènes sont décrits en détail et ont été évalués par Josse et al. (2004). On résume ici leur principe.

Pour la diffusion turbulente, c’est le schéma de Louis (Louis (1979)) qui a été introduit dans MOCAGE. On ne tient compte que de la turbulence sur la verticale.

En outre, on applique au coefficient d'échange turbulent une fermeture à l'ordre 1. Ce schéma est très robuste, peu gourmand en temps de calcul et donne de bons résultats (Josse (2004)).

En ce qui concerne la convection, deux schémas ont été introduits et évalués dans MOCAGE. Le premier est le schéma de Tiedke (Tiedke (1989)). Le second est le schéma de Kain-Fritsch-Bechtold (Bechtold et al. (2001)). Ce sont deux schémas de flux de masse, c'est-à-dire que l'atmosphère est divisée en une zone d'ascendance (qui regroupe toutes les ascendances dans les nuages), une zone d'environnement (en subsidence compensatoire par rapport à l'ascendance dans les nuages) et éventuellement une zone de subsidence précipitante (descente de l'air froid dans le nuage qui peut donner des précipitations). D'après les simulations de  $^{222}\text{Rn}$  effectuées par Josse (2004), le modèle MOCAGE n'est pas très sensible au schéma de convection. Il y a donc eu un choix à faire, mais sans que ce choix soit réellement déterminant en termes de performance de l'efficacité et du réalisme du paramétrage. Le schéma de Kain-Fritsch-Bechtold présente plusieurs avantages : la glace et la neige y sont traitées, de même que la subsidence dans les nuages. En outre, le schéma de lessivage dans les nuages convectifs implanté dans MOCAGE par Josse (2004) se base sur la formulation de Mari et al. (2000) qui s'appuie elle-même sur le schéma de Kain-Fritsch-Bechtold (Bechtold et al. (2001)). Par conséquent, la convection et le lessivage convectif peuvent être traités simultanément, ce qui est satisfaisant, au plan fondamental.

Le lessivage stratiforme est basé sur le paramétrage de Liu et al. (2001).

Une légère modification a dû être apportée au lessivage sous les nuages (*washout*) (Josse (2004)). Dans la version initiale de MOCAGE, ce lessivage n'a lieu que pour des températures supérieures à 268K. Or, à Sonnblick ou au Col du Dôme, la température peut être inférieure à cette valeur. On considère que de 233 K à 268 K, le *washout* se fait sous forme de flocons de neige et au-dessus de 268 K, sous forme de gouttes de pluie.

Quant au dépôt sec, il a été introduit dans MOCAGE par Michou and Peuch (2002). En fait, il forme, avec les émissions, un module 2D de surface externe à MOCAGE. Ce module fournit donc au modèle les quantités émises et les vitesses de

dépôt sec afin que le modèle 3D calcule les concentrations résultantes. Le calcul des vitesses de dépôt est basé sur les travaux de Wesely (1989) et utilise trois résistances en série, les résistances aérodynamique, laminaire et de la surface. La résistance stomatale, qui est une des composantes de la résistance de surface, a été modifiée et calculée afin d'être cohérente avec le modèle de forçage atmosphérique ARPEGE. Cette méthode a été évaluée sur l'ensemble du globe, sur différents domaines et pour plusieurs résolutions par comparaison avec des observations et des résultats issus de simulations d'autres modèles. Nho et al. (2004) ont paramétré le dépôt sec des aérosols. La vitesse de dépôt dépend de la taille et de la densité des particules ainsi des propriétés de la surface de dépôt et des conditions micro-météorologiques près de cette surface. Enfin, dans le cas des traceurs inertes, tel que le Plomb 210, le dépôt sec est représenté de façon assez simple suivant les travaux de Guelle et al. (1998) :  $0 \text{ cm.s}^{-1}$  au-dessus de la glace,  $0.012 \text{ cm.s}^{-1}$  au-dessus des océans et  $0.12 \text{ cm.s}^{-1}$  au-dessus des terres. Toujours suivant Guelle et al. (1998), la sédimentation est négligeable et donc négligée pour les petits aérosols (taille inférieure à  $1 \mu\text{m}$ ), comme c'est le cas pour le  $^{210}\text{Pb}$ .

### 3.3 Le $^{210}\text{Pb}$ , traceur du transport vertical

#### 3.3.1 Méthodologie de comparaisons simulations-mesures en sites d'altitude

Comme déjà précisé, le but des simulations de  $^{210}\text{Pb}$  était d'évaluer la capacité de MOCAGE à transporter des polluants, et plus particulièrement les aérosols, des basses couches vers la haute altitude, afin, ensuite, d'effectuer des simulations du cycle du soufre. La période de simulations choisie correspond à la période de mesures du projet CARBOSOL. En effet, en plus des mesures d'aérosols proprement dits un certain nombre d'autres composants présents dans l'atmosphère étaient mesurés et plus particulièrement le  $^{210}\text{Pb}$ . Pour notre étude, nous ne pouvions utiliser les données des Açores, car les îles ne sont pas dans les domaines européens de MOCAGE et de plus, le domaine global présente une résolution trop basse ( $2^\circ$ ) pour espérer

représenter des effets relativement fins, comme la brise par exemple. En outre, il n'y a pas eu de mesures de  $^{210}\text{Pb}$  à l'observatoire Vallot. Par conséquent, nous avons utilisé les mesures des cinq autres sites pour faire notre comparaison observations-simulations. Les simulations ont couvert une période allant de Janvier 2002 à fin Décembre 2004, avec comme configuration le domaine global à  $2^\circ$  et le domaine Europe à  $1^\circ$ .

Le problème majeur (qui est également tout l'intérêt de ce travail) qu'il fallait résoudre était lié à la comparaison entre les mesures faites dans les stations d'altitude et les résultats issus du modèle MOCAGE. En effet, à la résolution  $1^\circ$  (et même à des résolutions supérieures), le relief dans les modèles numériques est lissé par rapport au relief réel, car les altitudes sont moyennées dans chaque maille. Par conséquent, le niveau de surface de MOCAGE est inférieur à l'altitude des stations de montagne, quelque soit la résolution. Par exemple, les Alpes "culminent" à 2500 mètres dans le domaine européen de résolution  $1^\circ$  degré alors que le site de Sonnblick se trouve à 3100 mètres. Ainsi, il a été décidé de prendre comme résultats pour les stations d'altitude, les données obtenues à leur niveau de pression moyenne, qui peut se trouver en fait être dans le modèle bien au dessus du sol modélisé. Ce choix implique qu'il y ait peu ou pas de dépôt sec d'aérosols en comparaison au dépôt humide (lessivage), hypothèse confirmée par Legrand (communication personnelle). En effet, en Europe, les précipitations sont régulières et même abondantes dans les massifs montagneux : on relève en moyenne annuelle plus de 1500 millimètres de précipitations au-delà de 1800 mètres dans les Alpes françaises (Durand et al. (accepted)). Donc, la contribution du dépôt sec est sans aucun doute insignifiante par rapport au lessivage.

### 3.3.2 Analyse à l'échelle synoptique

Les simulations ont été faites avec un "schéma chimique" qui ne comprend que deux traceurs chimiquement inertes, le Radon 222 ( $^{222}\text{Rn}$ ) et le Plomb 210 ( $^{210}\text{Pb}$ ). Les concentrations atmosphériques initiales en  $^{222}\text{Rn}$  et en  $^{210}\text{Pb}$  sont issues d'une simulation précédente de MOCAGE, ce qui permet d'éviter les quelques semaines de mise à l'équilibre du modèle (*spin-up*). Dans de nombreux travaux internationaux

et exercices de validation de modèles, le taux d'émission du  $^{222}\text{Rn}$  est généralement fixe et égal à  $E_o = 1 \text{ atom.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  pour les terres non gelées et vaut zéro dans les zones de pergélisol et au-dessus des océans. Or cette hypothèse simplificatrice est contestée et ne donne pas des résultats corrects de  $^{210}\text{Pb}$  dans les hautes latitudes (Josse (2004)). Nous avons choisi dans MOCAGE de suivre Schery (2004) : le  $^{222}\text{Rn}$  est émis selon un gradient Nord-Sud :  $E_o$  (soit  $1 \text{ atom.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) en dessous de  $30^\circ\text{N}$ ,  $E_o*(1-0.8(\text{latitude}-30)/40)$  entre  $30^\circ\text{N}$  et  $70^\circ\text{N}$ , pas d'émissions au-dessus de  $70^\circ\text{N}$ .

Tout d'abord, les moyennes annuelles ont été calculées et comparées aux mesures de Hammer et al. (2007). Les valeurs sont reportées dans le tableau 3.1. Les moyennes simulées sont en accord avec les observations quelque soit la latitude de la station, ce qui semble attester que le gradient Nord-Sud que nous avons appliqué aux émissions de  $^{222}\text{Rn}$  est pertinent.

Nom	moyenne annuelle simulée	moyenne annuelle mesurée
Aveiro	0.60	0.53
K-pushta	0.91	0.80
Puy de Dôme	0.43	0.36
Schauinsland	0.68	0.54
Sonnblick	0.35	0.41

TABLEAU 3.1 – Moyennes annuelles de  $^{210}\text{Pb}$  (en  $\text{mBq/m}^3$ ) simulées par MOCAGE et mesurées par Hammer et al. (2007) pour les stations du projet CARBOSOL

Ensuite, pour chaque station CARBOSOL, a été tracé le cycle annuel des teneurs (simulées et observées) de  $^{210}\text{Pb}$ . Ces résultats sont présentés sur la figure 3.2. Le cycle annuel de chaque site est globalement bien reproduit par MOCAGE. On note quand même une légère surestimation des valeurs hivernales et une sous-estimation des valeurs estivales. On retrouve ce défaut dans le tableau 3.2 des moyennes saisonnières.

Les sous-estimations estivales et les surestimations hivernales pourraient avoir la même origine : un mélange vertical insuffisant. Les deux phénomènes sous-maille

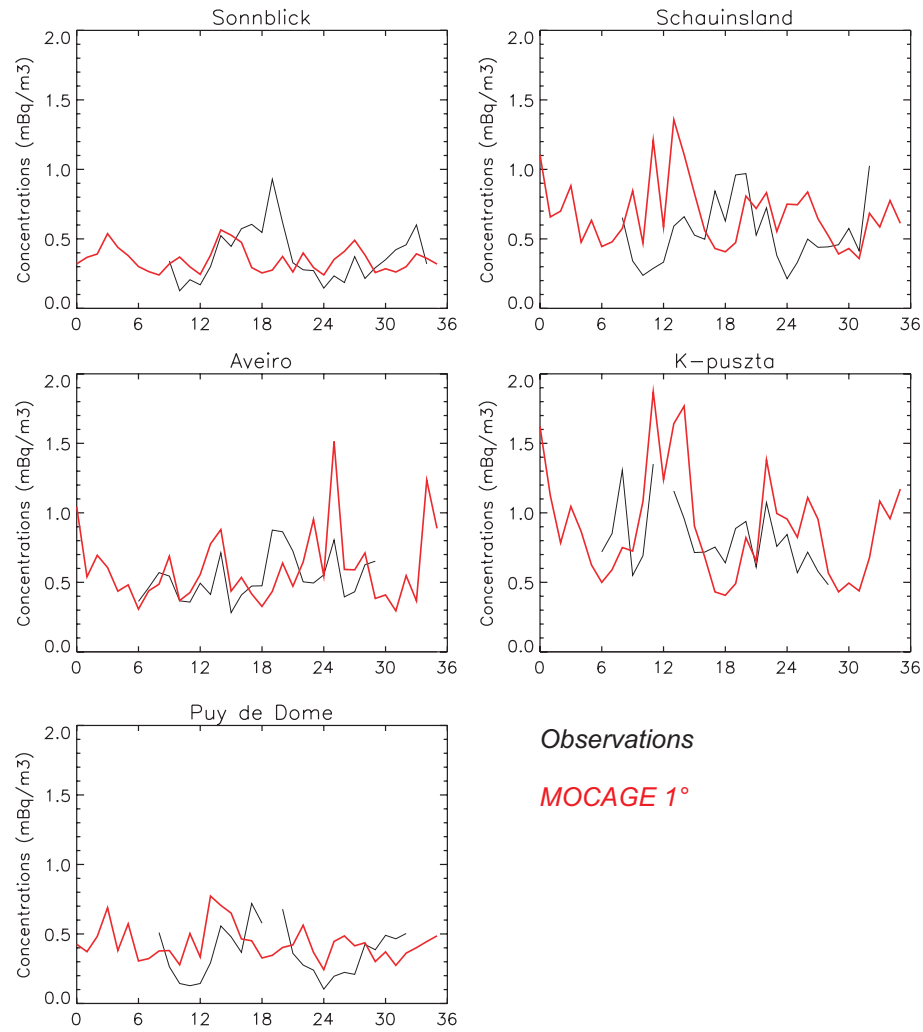


FIGURE 3.2 – Concentrations mensuelles de  $^{210}\text{Pb}$  (en  $\text{mBq}/\text{m}^3$ ) mesurées en noir et simulées par MOCAGE à la résolution 1° en rouge

que sont la convection et la turbulence ne seraient pas correctement représentés à cette résolution. Ceci a déjà été noté par Heinrich et al. (2007). Il précise, en outre, qu'à ce biais s'ajoute, pour les stations de montagne, une mauvaise estimation des précipitations orographiques, problème pointé également par Guelle et al. (1998).

Nom	hiver	printemps	été	automne
Aveiro	0.80 (0.50)	0.60 (0.48)	0.39 (0.53)	0.60 (0.60)
K-pusztta	1.27 (0.84)	0.96 (0.69)	0.49 (0.79)	1.10 (0.77)
Puy de Dôme	0.44 (0.18)	0.52 (0.38)	0.36 (0.52)	0.43(0.37)
Schauinsland	0.84 (0.36)	0.73 (0.51)	0.45 (0.70)	0.73 (0.64)
Sonnblick	0.31 (0.22)	0.47 (0.39)	0.29 (0.57)	0.33 (0.38)

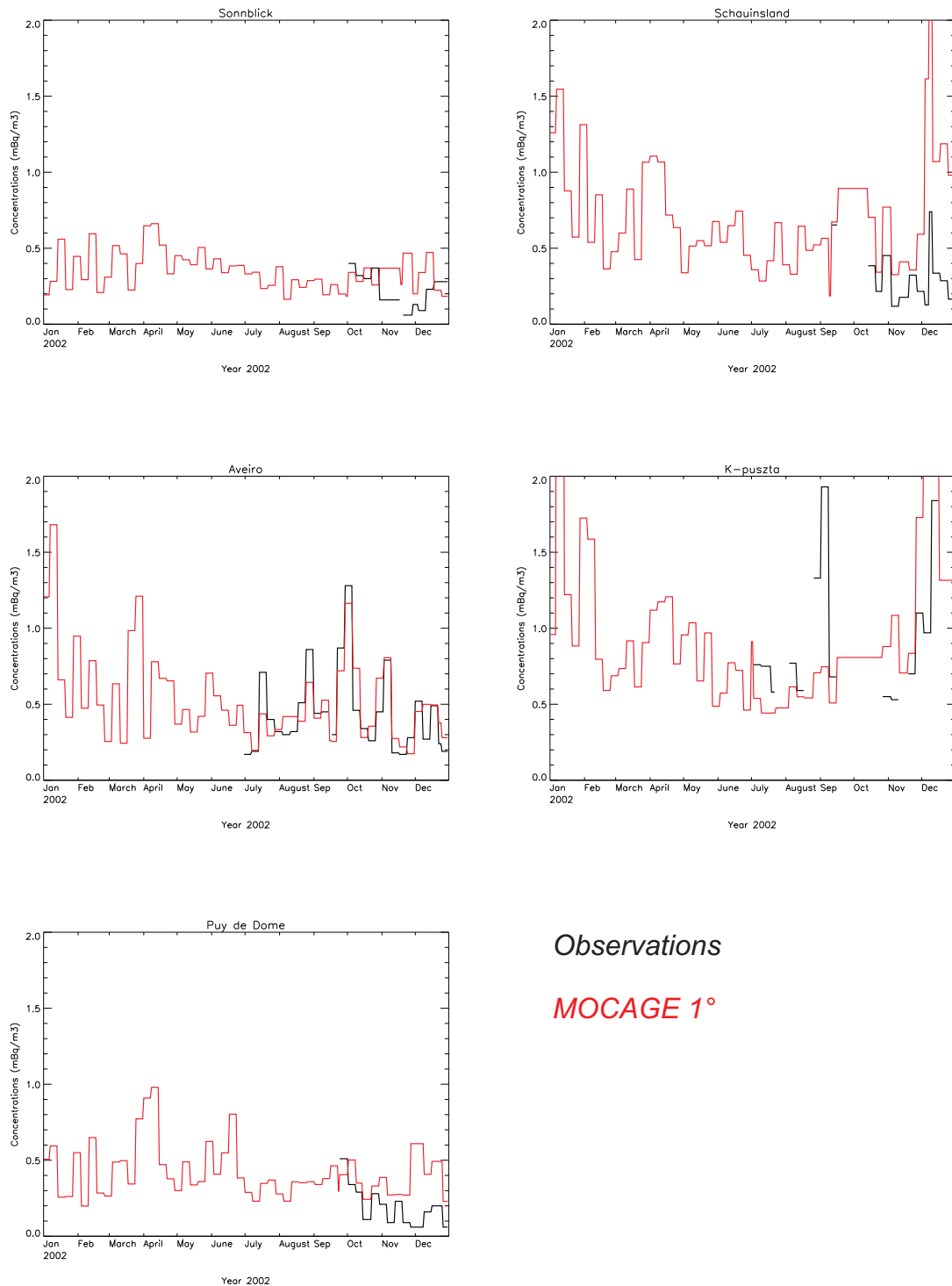
TABLEAU 3.2 – *Moyennes saisonnières de  $^{210}\text{Pb}$  (en  $\text{mBq}/\text{m}^3$ ) simulées par MOCAGE et mesurées, entre parenthèses, par Hammer et al. (2007) pour les stations du projet CARBOSOL.*

On a également tracé les moyennes hebdomadaires simulées et mesurées pendant le projet CARBOSOL par Hammer et al. (2007) sur les figures 3.3, 3.4 et 3.5.

Les conclusions sont les mêmes que précédemment avec quelques détails supplémentaires. Les concentrations hebdomadaires de  $^{210}\text{Pb}$  et leur variabilité sont bien reproduites par MOCAGE, notamment pour les stations d'Aveiro et de K-pusztta. La station d'Aveiro est soumise directement au passage des dépressions et des anticyclones tout au long de l'année. MOCAGE reproduit bien ce phénomène météorologique via l'alternance rapide de maxima et de minima de  $^{210}\text{Pb}$ . En ce qui concerne la seconde station de plaine, K-puzta, en Hongrie, l'anticyclone de Sibérie en hiver piège les aérosols et autres polluants dans la couche limite atmosphérique. Ce phénomène est bien reproduit par le modèle. Il est en phase avec les fortes concentrations  $^{210}\text{Pb}$  observées.

Par contre, pour les stations de moyenne et de haute altitude, le maximum de concentrations de l'été de 2003 n'est pas correctement représenté, avec presque un facteur 2 entre les observations et les simulations, à la différence des deux autres

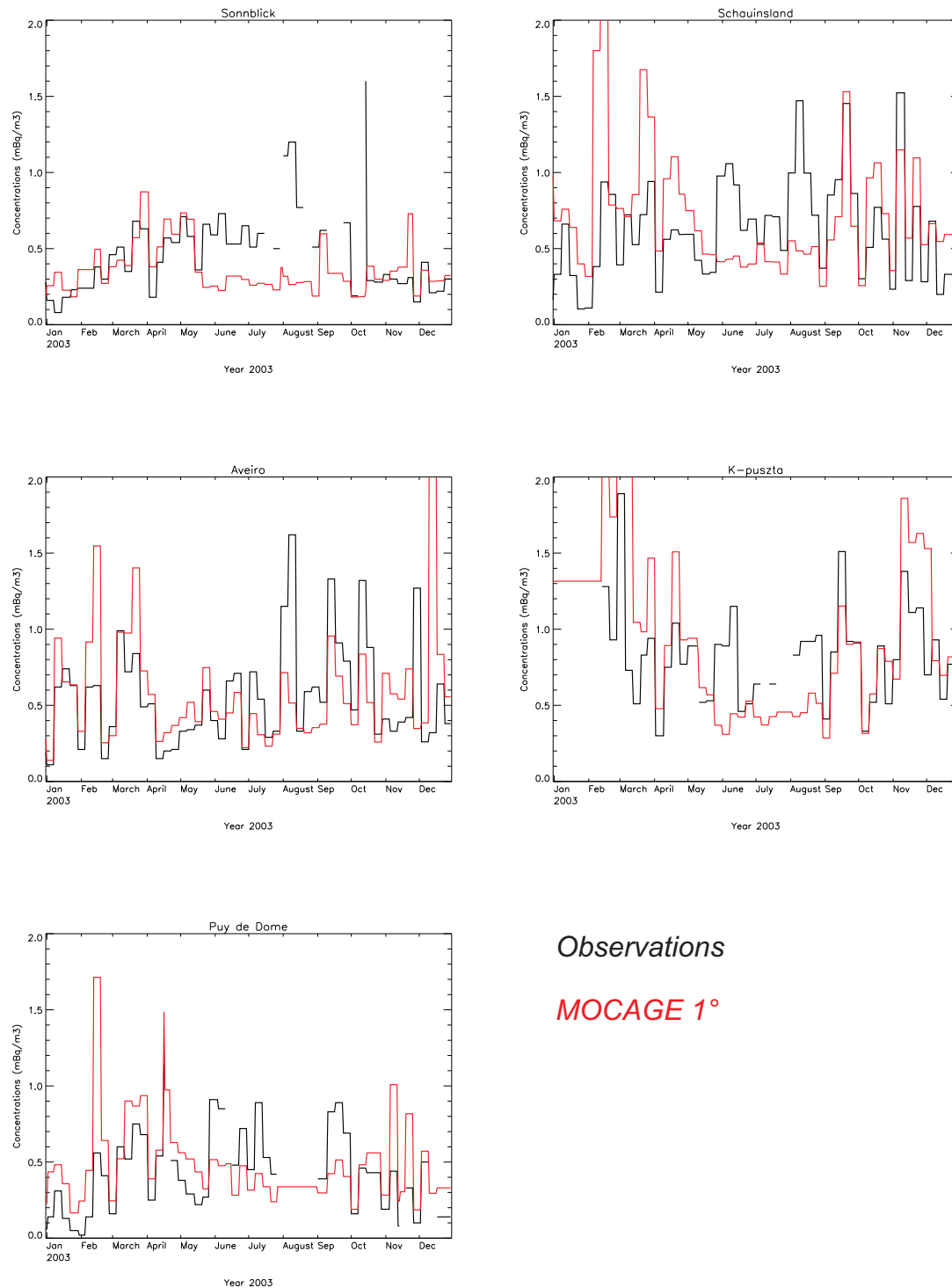




Observations

MOCAGE 1°

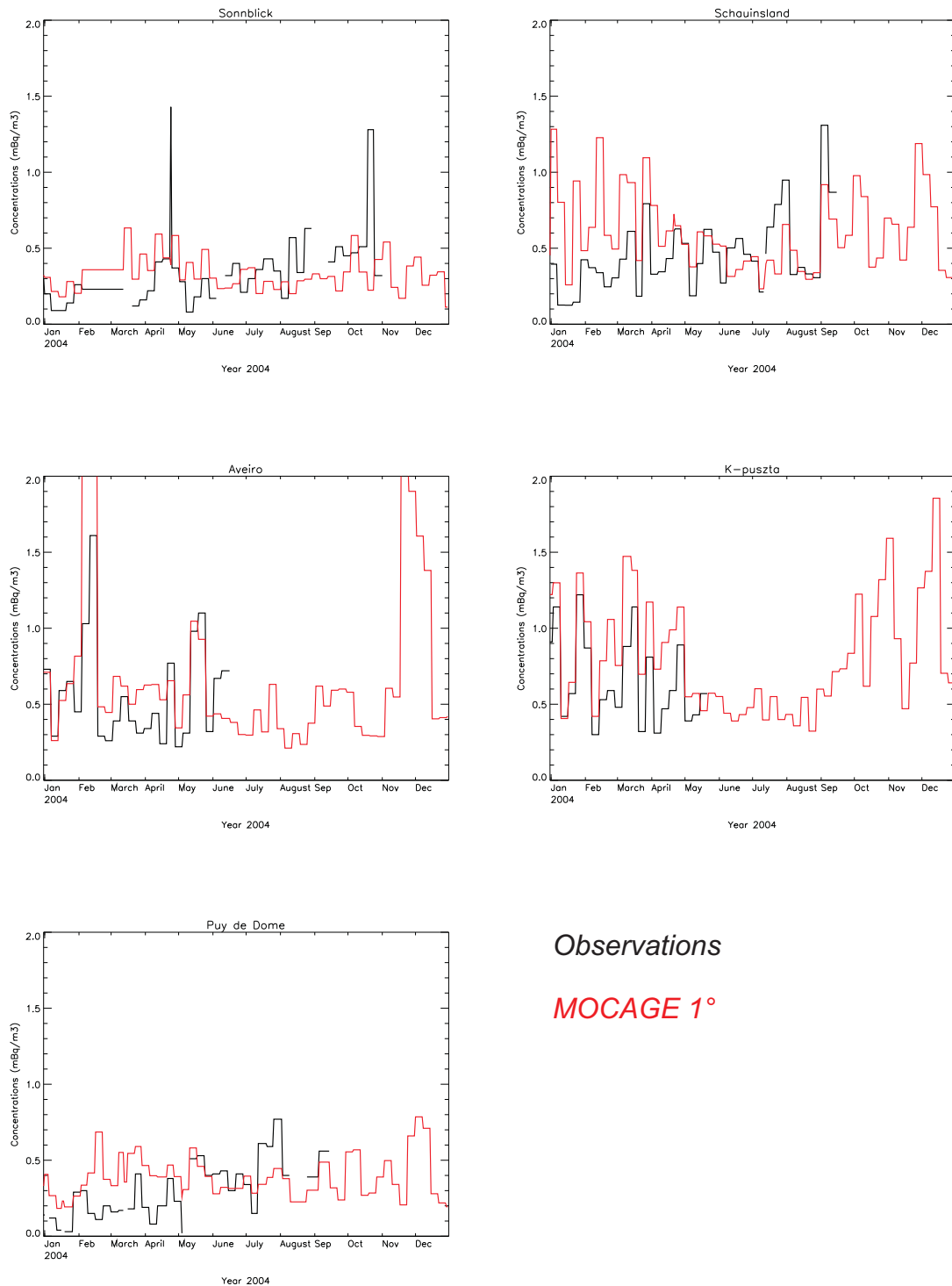
FIGURE 3.3 – Concentrations en  $^{210}\text{Pb}$  (en  $\text{mBq/m}^3$ ) mesurées (en rouge) et simulées (en noir) moyennées sur le pas de temps de la mesure (environ une semaine) aux cinq stations CARBOSOL pour l'année 2002.



Observations

**MOCAGE 1°**

FIGURE 3.4 – Concentrations en  $^{210}\text{Pb}$  (en  $\text{mBq/m}^3$ ) mesurées (en rouge) et simulées (en noir) moyennées sur le pas de temps de la mesure (environ une semaine) aux cinq stations CARBOSOL pour l'année 2003.



Observations

MOCAGE 1°

FIGURE 3.5 – Concentrations en  $^{210}\text{Pb}$  (en  $\text{mBq/m}^3$ ) mesurées (en rouge) et simulées (en noir) moyennées sur le pas de temps de la mesure (environ une semaine) aux cinq stations CARBOSOL pour l'année 2004.

années. Les concentrations simulées augmentent correctement pendant l'hiver et le printemps 2003. Mais, dès la fin mai 2003 jusqu'au début de septembre 2003, elles sont anormalement basses en comparaison des observations. Ceci est très intéressant, puisque l'été de 2003 a été caractérisé par une vague de chaleur exceptionnelle à travers l'Europe et en particulier en France. La vague de chaleur a eu des conséquences sur la turbulence et la convection et par conséquent sur les distributions de  $^{210}\text{Pb}$ , que le modèle ne peut pas apparemment bien reproduire.

## **3.4 Cas particulier de l'été 2003**

### **3.4.1 Conditions météorologiques du printemps et de l'été 2003**

Afin de bien comprendre et de mieux analyser les concentrations observées et simulées au-dessus de l'Europe, un bref rappel des conditions météorologiques qui ont régné pendant le printemps et l'été 2003, est nécessaire. Pour cela, nous avons étudié les bulletins météorologiques quotidiens, les cartes mensuelles de températures maximales et minimales et de précipitations, ainsi que les compte-rendus associés réalisés par la Direction de la Climatologie de Météo-France. Le graphique relatif aux températures moyennes sur la France en 2003 par rapport aux normales est présenté en figure 3.6. D'autre part, Levinson and Waple (2004) proposent un bilan climatologique de l'année 2003.

En avril 2003, le temps est agréable sur l'ensemble de l'Europe. Les températures augmentent au fur et à mesure que le mois passe et les maximales atteignent  $30^{\circ}\text{C}$  vers le 30 avril. Les précipitations sont inférieures aux normales mensuelles définies par l'OMM (Organisation Mondiale de la Météorologie). En France, notamment, il y a des belles journées de très beau temps et peu de giboulées.

Début mai, les températures minimales et maximales sont plus chaudes que les normales, dans tous les pays d'Europe. Le temps est un peu orageux (développements convectifs sur les reliefs), mais les rares orages donnent peu de précipitations. En revanche, à partir de mi-mai, des dépressions balayent l'Europe d'Ouest en Est.

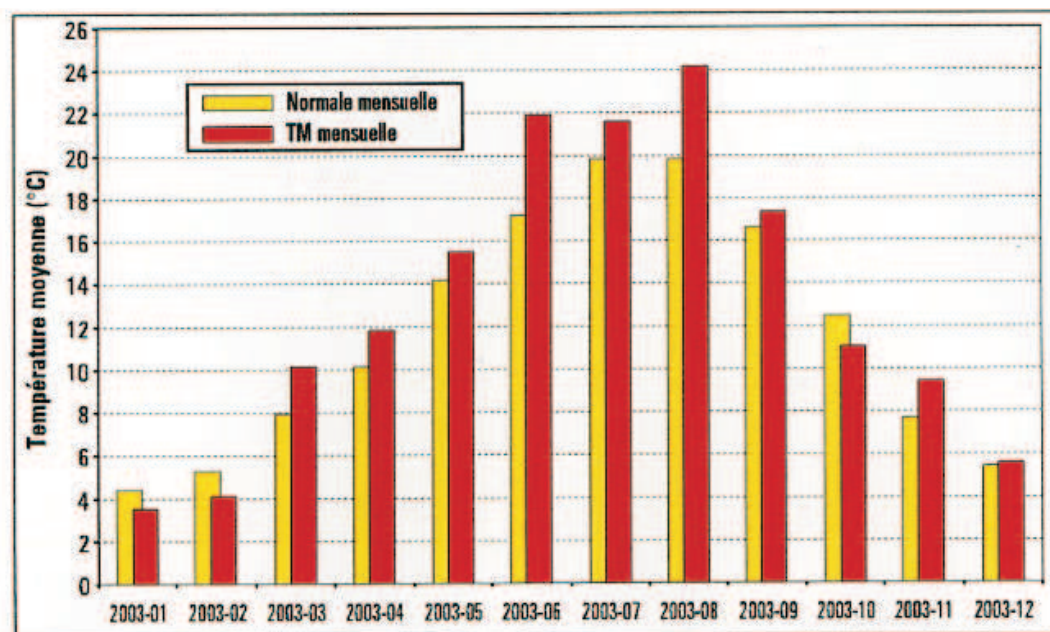


FIGURE 3.6 – température moyenne mensuelle en France en 2003 (en rouge) calculée à partir des stations représentatives des 22 régions économiques et comparée aux normales mensuelles (en jaune) (Bessemoulin et al. (2004)).

Les averses orageuses sont nombreuses et les cumuls importants par endroits. Les températures sont proches des normales saisonnières.

Début juin, la majeure partie de l'Europe est sous l'influence d'un vaste mauvais barométrique. Les dépressions, venues de l'Atlantique, sont rejetées au nord de l'Europe. En conséquence, les températures augmentent à nouveau et plus particulièrement les températures maximales. Ce sont les régions autour des massifs alpins qui sont les plus touchées par cette hausse des températures. En revanche, la Scandinavie est épargnée. Il y a de rares averses. Ce temps instable et orageux persiste jusqu'au milieu du mois de juin. Ensuite, l'anticyclone des Açores prend de l'ampleur et sa dorsale influence le temps sur l'ouest de l'Europe. Les températures restent élevées et les précipitations rares.

En juillet, l'Europe est sous l'influence des hautes pressions, même si de temps en temps quelques dépressions, très atténuées arrivent à rentrer sur le continent. En terme de temps sensible, les températures sont élevées, légèrement supérieures aux normales saisonnières. Les rares précipitations sont principalement sous forme

d'averses orageuses.

Les quinze premiers jours d'août sont marqués par une canicule exceptionnelle par sa durée, son intensité et son étendue. La plupart des pays d'Europe sont touchés. Seule la Scandinavie est épargnée. Les Balkans et la Grèce ne subissent pas la canicule à proprement parler : les températures restent proches des normales, mais à cette époque, elles sont quand même élevées. Du 3 au 13 août, les températures maximales ne sont qu'en de rares endroits d'Europe inférieures à 30°C. Certains jours, les écarts aux normales atteignent 4°C. La situation synoptique est la suivante : à 500 hPa, une dorsale s'étend de Gibraltar aux Pays-Bas (Bessemoulin et al. (2004)). La masse d'air est stable et inhibe toute convection. Pourtant, dans les régions montagneuses, tous les jours, il y a des orages. La plupart du temps, ils ne donnent peu ou pas de précipitations, mais certains sont violents et accompagnés de grêle. En outre, le 13 août 2003, sept parapentistes réussissent l'exploit de décoller de Chamonix (altitude 1000 mètres) et d'atterrir sur le sommet du Mont-Blanc (altitude 4807m). Cette performance unique n'a pu être réalisée qu'en raison d'importants courants ascendants et convectifs. Cette convection près des reliefs s'appelle brise de pente : la pellicule d'air en contact avec le sol se réchauffe au contact de celui-ci plus rapidement que l'air ambiant. Mais le sol est pentu, donc l'air plus chaud va monter en suivant la pente. Les parapentistes connaissent bien ce phénomène car il leur permet de faire des vols plus longs et de se poser en douceur, quand ils descendent des sommets. Les températures exceptionnellement chaudes décuplent ce phénomène de petite échelle.

L'arrivée d'une goutte froide en altitude associée à des dépressions en surface met fin à cette vague de chaleur. Les passages pluvio-orageux de la deuxième quinzaine d'août permettent le retour à des températures proches des normales. Un pic de chaleur se produit mi-septembre, mais d'une ampleur beaucoup plus faible qu'au mois d'août.

Nous avons choisi quatre situations météorologiques différentes : une chaude journée de printemps (le 3 mai), le 22 mai pendant une période convective et de précipitations, une journée chaude avec des orages peu précipitants (le 9 juin) et une journée de canicule de l'été 2003 (le 4 août). La situation synoptique à 500 hPa pour ces quatre journées est tracée en figure 3.7.



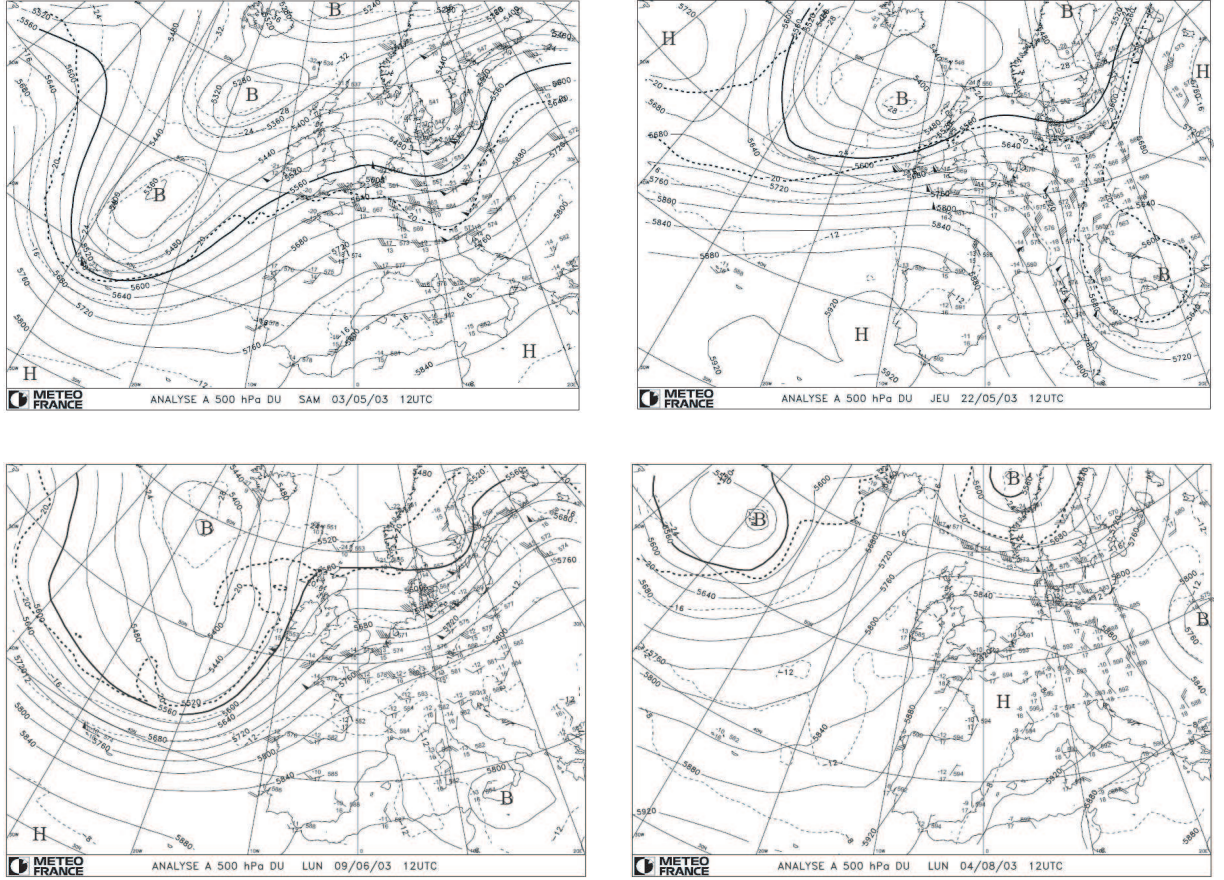


FIGURE 3.7 – Geopotentiel (m) à 500hPa au dessus de l'Europe pour les 4 journées sélectionnées : le 3 mai en haut à gauche, le 22 mai en haut à droite, le 9 juin en bas à gauche et le 4 août en bas à droite.

### 3.4.2 Analyse détaillée des concentrations simulées

Pour les quatre journées que nous avons choisies, nous avons tracé la répartition de la concentration en  $^{210}\text{Pb}$  sur l'Europe au niveau 700 hPa (figure 3.8).

En outre, nous avons également fait tourner MOCAGE à une résolution de  $0.5^\circ$  (plus élevée d'un facteur 2, soit des mailles 4 fois plus petites) pour le printemps et l'été 2003 (exactement du 1<sup>er</sup> avril au 15 septembre). Nous avons choisi une configuration avec un domaine global à  $4^\circ$  de résolution et un domaine couvrant l'Europe à  $0.5^\circ$ . Nous souhaitons connaître l'impact de la résolution sur les concentrations de  $^{210}\text{Pb}$ . Le caractère atypique de ces deux saisons et les médiocres résultats de

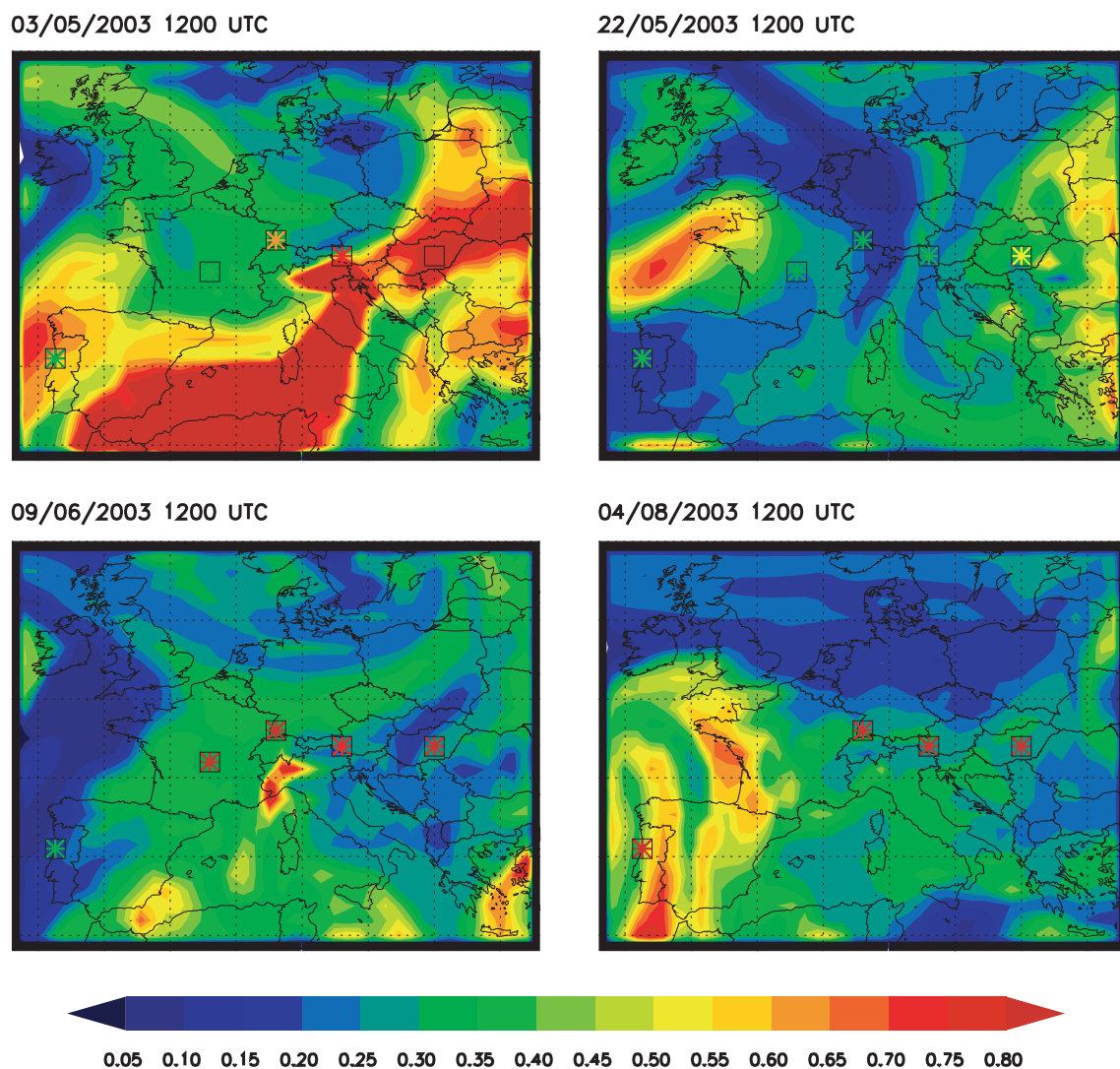


FIGURE 3.8 – Concentrations de  $^{210}\text{Pb}$  (en  $\text{mBq}/\text{m}^3$ ) à 700 hPa au-dessus de l'Europe simulées par MOCAGE à  $1^\circ$  de résolution pour les quatre journées : le 3 mai en haut à gauche, le 22 mai en haut à droite, le 9 juin en bas à gauche et le 4 août en bas à droite. Avec la même échelle de couleurs, sont représentées par une étoile les concentrations observées aux stations CARBOSOL.



MOCAGE à une résolution de 1°, en général suffisante (comme cela a été vu en 2002 et en 2004), pendant cette période d'intense convection sont les deux raisons qui nous ont poussé à faire cette nouvelle simulation. De la même manière que pour le domaine Europe 1°, nous avons tracé les concentrations à 700 hPa pour les quatre journées étudiées. Les cartes se trouvent en figure 3.9.

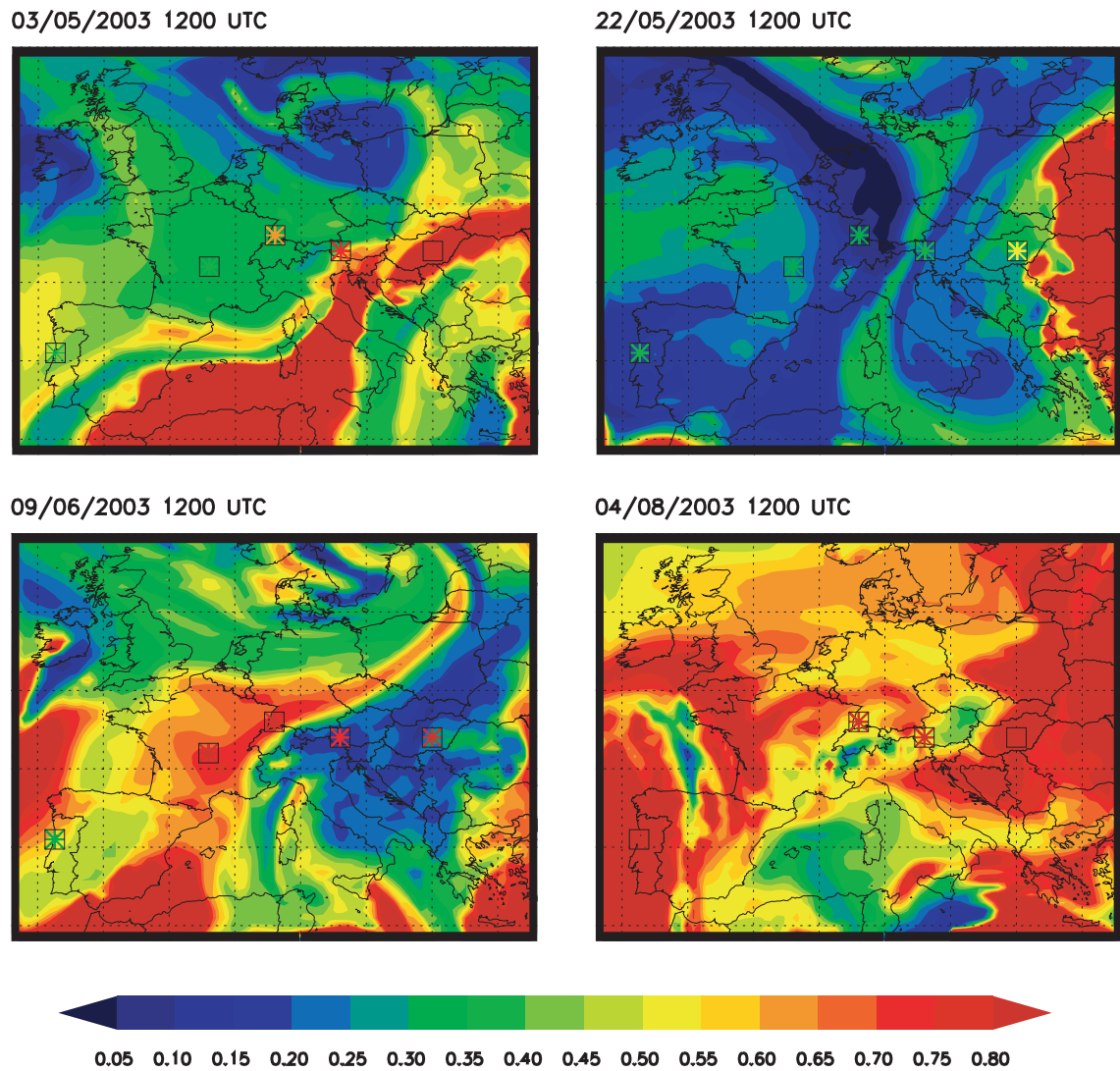


FIGURE 3.9 – Concentrations de <sup>210</sup>Pb (en mBq/m<sup>3</sup>) à 700 hPa au-dessus de l'Europe simulées par MOCAGE à 0.5° résolution pour les mêmes quatre journées. Avec la même échelle de couleurs, sont représentées par une étoile les concentrations observées aux stations CARBOSOL.

On constate que les résultats des deux simulations sont pratiquement identiques pour les 3 et 22 mai 2003. Le 3 mai est une belle journée de printemps et d'après les

résultats obtenus précédemment sur le domaine Europe  $1^\circ$ , les concentrations simulées sont proches des observations quelque soit le site. De même, les faibles quantités dans l’atmosphère de la journée pluvio-orageuse du 22 mai étaient bien représentées (voir section précédente). Il est donc assez logique que les deux simulations soient en accord. Par contre, elles divergent pour les 2 journées (9 juin et 4 août) mal représentées en résolution  $1^\circ$ . Les concentrations simulées sur le domaine Europe  $0.5^\circ$  sont pratiquement le double de celles du domaine Europe  $1^\circ$ . L’augmentation de la résolution est donc d’un réel intérêt dans cette situation particulière. En fait, au lieu d’être appliquée sur une seule maille de  $1^\circ$  et donc moyennée sur cette maille, la convection est paramétrée sur quatre mailles, dans le cas présent. Par conséquent, elle peut être plus intense sur une des quatre mailles, donc plus efficace pour amener le  $^{210}\text{Pb}$  du bas vers le haut.

Afin de montrer l’importance de ce paramétrage, nous avons tracé en figure 3.10 une coupe verticale des traceurs  $^{210}\text{Pb}$  et  $^{222}\text{Rn}$  à la résolution  $0.5^\circ$  pour la latitude de l’observatoire Vallot et pour le 4 août 2003 à 12h UTC. Les rapports de mélange en  $^{210}\text{Pb}$  sont homogènes et élevés jusqu’au niveau 16-17 du modèle, soit jusqu’à 5000 mètres d’altitude environ. Tous les sites CARBOSOL sont concernés. En revanche, les plages de maxima de rapports de mélange de  $^{222}\text{Rn}$  ne dépassent pas le niveau-modèle 5-6, soit environ 2000 mètres. Ceci signifie que le  $^{222}\text{Rn}$  reste dans la couche limite et que c’est là que se fait la production du  $^{210}\text{Pb}$ . Par la suite, la convection et la turbulence transportent ce Plomb vers l’altitude. A noter que la zone de faibles rapports de mélange de  $^{210}\text{Pb}$  est certainement due à une zone de précipitations et donc de lessivage du  $^{210}\text{Pb}$ .

Nous avons tracé, en figure 3.11, les concentrations simulées sur les domaines Europe  $1^\circ$  et Europe  $0.5^\circ$  et les observations pour les cinq stations du projet CARBOSOL sur la période du 1<sup>er</sup> avril au 15 septembre 2003.

Tout d’abord, on constate que début avril, les concentrations obtenues sur le domaine Europe  $0.5^\circ$  sont faibles, mais augmentent tout au long du mois pour rattraper les valeurs simulées sur le domaine Europe  $1^\circ$  et les observations. Ceci s’explique par le temps de mise à l’équilibre du modèle MOCAGE. Le *spin-up* est d’environ un mois pour le  $^{210}\text{Pb}$  d’après Josse (2004). Pour la nouvelle configuration, nous ne dis-

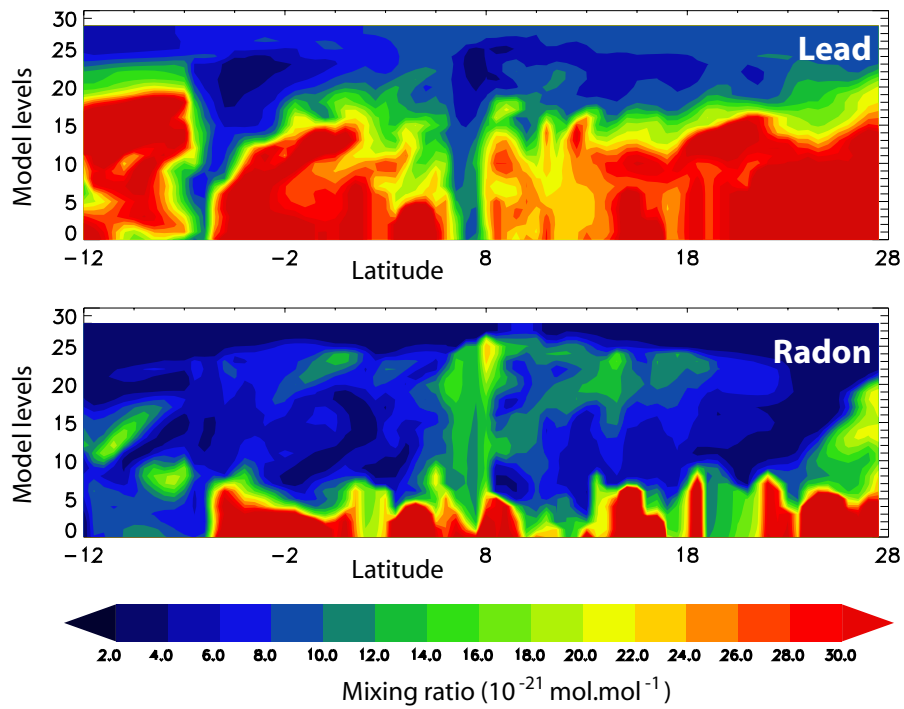


FIGURE 3.10 – rapports de mélange du  $^{210}\text{Pb}$  (en haut) et du  $^{222}\text{Rn}$  (en bas) : coupe verticale selon le 46<sup>me</sup> parallèle, latitude du site de Vallot, pour le 4 août 2003

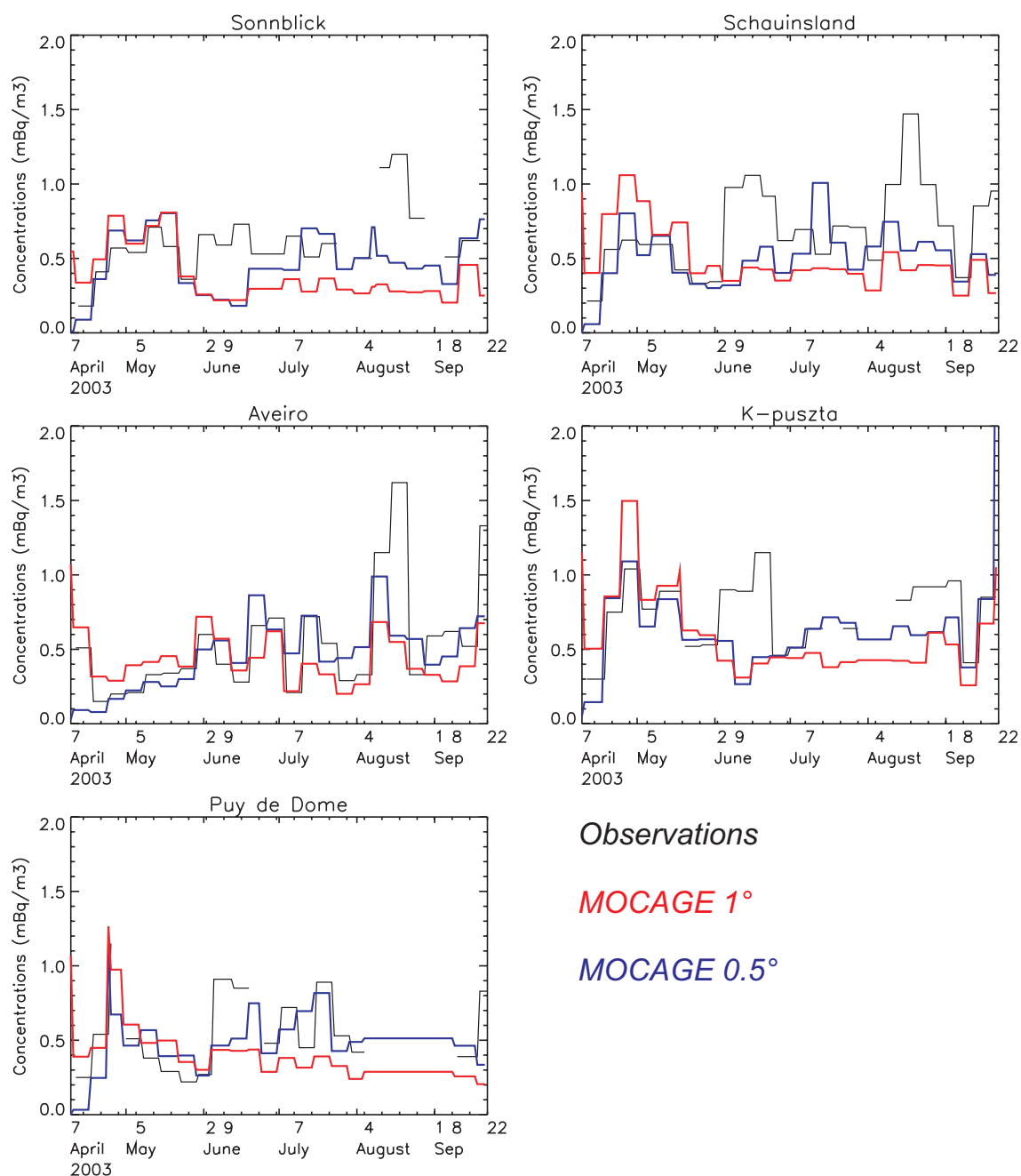


FIGURE 3.11 – Concentrations en  $^{210}\text{Pb}$  (en  $\text{mBq}/\text{m}^3$ ) mesurées (en rouge), simulées à la résolution  $1^\circ$  (en noir) et à la résolution  $0.5^\circ$  (en bleu) moyennées sur le pas de temps de la mesure (environ la semaine) aux cinq stations CARBOSOL sur la période 1<sup>er</sup> avril - 15 septembre 2003

posions pas de climatologies faites sur la période précédente. Le mois d'avril permet donc la mise à l'équilibre et les comparaisons ne commencent qu'à partir de début mai.

Comme déjà signalé précédemment, MOCAGE représente bien l'augmentation des concentrations de  $^{210}\text{Pb}$  en altitude liée aux températures élevées et à la convection les premiers quinze jours de mai. De même, pendant la période de précipitations orageuses, du 12 au 26 mai, la baisse des concentrations simulées est en phase avec les observations. Les deux configurations sont en accord entre elles et avec les observations.

Par contre, après cette baisse des concentrations de  $^{210}\text{Pb}$  en altitude, MOCAGE n'arrive pas à suivre leur augmentation début juin, quelque soit la configuration. Pourtant, les quantités à 700 hPa simulées à la résolution  $0.5^\circ$  sont plus importantes qu'à la résolution  $1^\circ$ , pour la journée du 9 juin. En fait, l'augmentation de la résolution améliore les résultats, mais qu'à certaines heures ou que pour certains jours car en moyenne les deux configurations ne donnent pas des résultats satisfaisants. Ceci est sans doute dû aux conditions météorologiques instables, légèrement pluvio-orageuses, la convection et les précipitations n'ayant lieu qu'à petite échelle et sur des courtes durées difficiles à représenter pour MOCAGE. Probablement qu'une résolution encore plus grande (de l'ordre de  $0.1^\circ$ ) donnerait des résultats plus réalistes. Autre hypothèse, les forçages atmosphériques ne seraient pas assez proches de la réalité, même s'il s'agit d'analyses, les plus fortes erreurs relatives sont, en effet, rencontrées dans ce type de situation météorologique.

Progressivement, à partir de mi-juin, les concentrations simulées avec une résolution de  $0.5^\circ$  augmentent et atteignent au cours du mois de juillet les valeurs observées, que ce soit en altitude ou en plaine. On constate donc encore l'intérêt de l'augmentation de la résolution, en terme de représentation du transport d'éléments chimiques des basses couches vers la troposphère libre.

Pourtant, début août, pendant la canicule, cela ne suffit pas pour représenter correctement les quantités particulièrement importantes de  $^{210}\text{Pb}$  à Sonnblick. Il faut dire que la convection était tellement importante (voir section précédente) que le Mont-Blanc lui-même était dans la couche de mélange. Ainsi, même si les concen-

trations simulées avec une résolution de  $0.5^\circ$  sont plus élevées (jusqu’au double) qu’en résolution  $1^\circ$ , elles restent inférieures aux valeurs observées. Les brises de pentes sont difficilement représentables à cette échelle, d’autant que les champs météorologiques employés ici sont hydrostatiques.

Ensuite, à la faveur des précipitations orageuses, les quantités observées décroissent et on peut à nouveau constater l’impact de la résolution sur les résultats des simulations : les concentrations simulées à  $0.5^\circ$  sont proches des mesures et plus élevées que celles à  $1^\circ$ . Mais le pic de chaleur de mi-septembre n’est pas bien vu en terme de transport convectif, certainement pour la même raison que la canicule.

## 3.5 Conclusion

Afin de connaître le comportement de MOCAGE en terme de transport (lessivage et dépôt inclus), nous avons fait des simulations de  $^{210}\text{Pb}$  pour les années 2002, 2003 et 2004 à la résolution  $1^\circ$  sur l’Europe. Les résultats ont été comparés aux mesures de la série de données du projet CARBOSOL, cinq sites européens différents par leur altitude, leur longitude et leur localisation. L’analyse des simulations a montré la capacité de MOCAGE à bien transporter (par convection et par turbulence et/ou par lessivage) les aérosols de la couche limite vers les hautes altitudes. Toutefois, dans le cas extrême qu’est la canicule de l’été 2003, le modèle est mis en défaut et a quelques difficultés à simuler les valeurs exceptionnellement élevées atteintes dans la réalité. Pour étudier plus précisément cette période, une simulation de  $^{210}\text{Pb}$  a été faite d’avril à septembre 2003 à la résolution  $0.5^\circ$ . Les résultats sont améliorés par l’augmentation de la résolution, mais MOCAGE n’arrive toutefois pas tout à fait aux valeurs extrêmes de la première quinzaine d’août observées à Sonnblick, par exemple. Ce travail montre l’importance de la résolution toutes choses égales par ailleurs (forçages atmosphériques, émissions, paramétrages, ...), pour représenter correctement des phénomènes de transport par convection et/ou turbulence. Les études de régionalisation du changement climatique avec prise en compte de la chimie de l’atmosphère doivent donc être faites à fine résolution, avec zoom géographique par exemple, comme pour MOCAGE. Au regard des résultats

satisfaisants de cette pré-étude, il a été décidé d'introduire une chimie du soufre dans MOCAGE afin d'effectuer des simulations et de comparer les résultats aux mesures dont nous disposons sur les mêmes sites. L'ensemble de ce travail est détaillé dans le chapitre suivant.





# Chapitre 4

## Le soufre dans MOCAGE

### 4.1 Introduction

Pour bien évaluer un modèle de chimie-transport, il faut, d'une part, collecter des mesures de l'espèce chimique que l'on souhaite étudier et d'autre part, connaître le comportement du modèle en terme de transport et de chimie. Dans le second chapitre, nous avons détaillé le mode opératoire utilisé afin d'obtenir des données de concentrations de sulfate au dessus de l'Europe, lors du projet CARBOSOL. Au final, ce sont pratiquement trois années de mesures en six points d'Europe géographiquement et climatologiquement différents (Pio et al. (2007)) dont nous disposons. Ensuite, nous avons étudié le comportement de MOCAGE en terme de transport (lessivage et dépôt inclus) au-dessus de l'Europe pendant les trois années de mesures, grâce au traceur inerte qu'est le Plomb 210.

Maintenant, nous allons présenter la troisième étape de ce travail : une première simulation du comportement du soufre dans MOCAGE et la comparaison aux données mesurées. Tout d'abord, nous détaillerons le cycle du soufre dans l'atmosphère et sa représentation numérique que nous avons introduit dans MOCAGE. Puis nous nous intéresserons aux simulations et à l'analyse des résultats préliminaires. La période choisie est le printemps et l'été 2003, car on a vu précédemment que c'était une période très particulière d'un point de vue météorologique et chimique, et que la version de MOCAGE à la résolution  $0.5^\circ$  couvrant l'Europe présentait des caractéristiques de transport/lessivage relativement satisfaisantes.

### 4.2 Chimie du soufre

Les composés soufrés présents dans l'atmosphère ont deux origines : biogéniques, c'est-à-dire issus de la nature (océans, terre, végétation) ou anthropiques, produits par les activités humaines. Dans le tableau 4.1, on a détaillé la contribution en soufre de chaque source d'après Delmas et al. (2005).

source	océans	volcans	combustion fossile et industrie	feux de biomasse	érosion
Forme	$DMS$	$SO_2$	$SO_2$ , $H_2S$ et $SO_4$	$SO_2$	$CaSO_4$
Quantité	15-25	9-12	71-77	3-6	60

TABLEAU 4.1 – Principaux flux d'émission de composés soufrés en  $Tg.an^{-1}$  pour chaque source naturelle ou anthropique issus de Delmas et al. (2005).

Le sulfure de diméthyle (noté DMS) est produit par le phytoplancton dans les océans. Il est émis en s'échappant des embruns. Il s'oxyde en DMSO puis en MSA et  $SO_2$ . Les volcans sont également une source importante de dioxyde de soufre qui s'oxyde en sulfate. Ce sulfate produit peut avoir des conséquences sur le climat régional voir global, on se souvient notamment du Pinatubo en 1991. Comme on l'a vu précédemment, grâce aux analyses des carottes de glace, les émissions anthropiques de soufre, dues aux industries ou à la combustion de matière fossile (charbon et dérivés pétroliers) représentent une part très importante des émissions. On peut noter le cas ambigu de la combustion de biomasse qui a souvent une origine naturelle (fortes chaleurs, sécheresse, vent), mais des feux peuvent parfois être déclenchés volontairement par l'homme pour créer des terres agricoles ou pour se chauffer (cheminées à bûches). Enfin, l'érosion contribue aussi aux apports de sulfate, comme on l'a déjà précisé dans le chapitre 2, avec, par exemple, des apports de poussières sahariennes qui se déposent sur la neige dans les Alpes, par vent de sud.

### 4.3 Modélisation du soufre dans MOCAGE

Jusqu'à présent, le schéma chimique le plus complet de MOCAGE était RACMOBUS, fusion de REPROBUS (Lefevre et al. (1994), chimie de la stratosphère) et

de RACM (Stockwell et al. (1997), chimie de la troposphère). Or dans ce schéma, décrit en détail par Dufour et al. (2004), il n'y avait que deux espèces soufrées, le *DMS* et le  $SO_2$ , qui n'étaient utilisées que pour l'équilibre de réactions impliquant d'autres espèces chimiques. Il était produit un résidu appelé SULF, sorte de sulfate, mais qui était un simple marqueur de bilan : pas de dépôt, pas de transport, pas de lessivage. Afin d'introduire une chimie correcte et adaptée à MOCAGE, on s'est basé sur les travaux de Pham et al. (1995) et Boucher et al. (2002) et repris par Cosme (2002). Le cycle du soufre tel qu'il est dans LMDZ-soufre, et désormais dans MOCAGE, est repris figure 4.1.

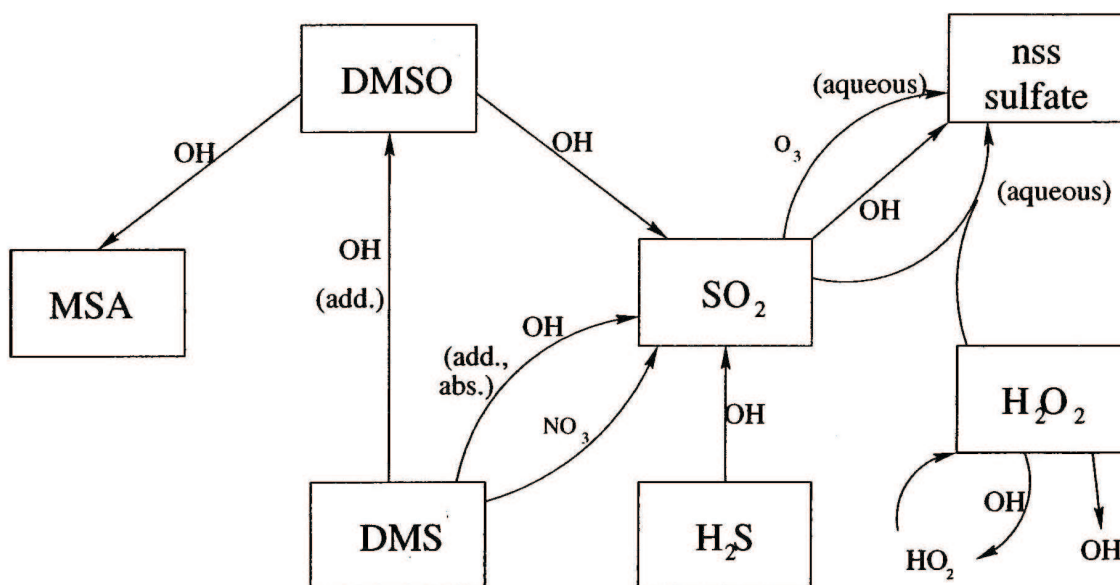


FIGURE 4.1 – Cycle de soufre dans LMDZ-soufre (d'après Pham et al. (1995), Boucher et al. (2002) et Cosme (2002)).

Il y a désormais six espèces sulfatées : le sulfure de diméthyle (*DMS*), l'oxysulfure de diméthyle (*DMSO*), l'acide méthanesulfonique (*MSA*), le dioxyde de soufre ( $SO_2$ ), le sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ), le sulfate ( $SO_4^{2-}$ ). Le *MSA* et le sulfate sont des pseudo-aérosols : pas de notion de taille, mais un lessivage et un transport similaires au  $^{210}Pb$ . Les autres sont bien sûr des gaz. En outre, les réactions chimiques en phase gazeuse du *DMS*, du *DMSO* et du  $SO_2$  ont été ajoutées aux autres réactions du schéma chimique RACMOBUS, avec une production de *MSA* et de sulfate. Enfin, un module de chimie aqueuse du soufre, adapté des travaux de Pham et al.

(1995) et Boucher et al. (2002) et prenant en compte les deux réactions principales avec  $H_2O_2$  et  $O_3$  qui produisent du sulfate dans les gouttelettes d'eau a été introduit. Le pH de l'eau nuageuse est calculé dans ce module à partir des concentrations des espèces pouvant interagir avec le  $SO_2$ , mais il n'a pas d'impact sur le reste de la chimie du modèle pour laquelle il est fixé à 5.

Grâce à une chimie très complète, les concentrations en oxydants ne sont pas fixes et évoluent dans le temps. Il y a donc des rétroactions entre les réactions liées au soufre et celles liées aux autres espèces chimiques (espèces azotées par exemple). Le pas de temps de la chimie gazeuse est de 15 minutes (redécoupées en sous pas de temps allant jusqu'à 20 secondes pour assurer la convergence du solveur numérique itératif). La chimie aqueuse est également appelée tous les 15 minutes.

## 4.4 Etude de cas : l'été 2003

### 4.4.1 Simulation avec la chimie complète

Pour tester l'introduction de la chimie du soufre dans le modèle MOCAGE, des simulations ont été effectuées pour la période allant du 1<sup>er</sup> mai au 1<sup>er</sup> septembre 2003. Cette période a été choisie à la suite de l'étude précédente sur le Plomb 210 pour son caractère météorologique particulier (canicule très marquée en Europe).

Tout d'abord, une première simulation a été faite avec la chimie complète du soufre sur le domaine Europe avec une résolution de  $0.5^\circ$ , identique à celle employée au chapitre précédent.

Les concentrations en ozone, dioxyde de soufre et sulfate à la surface ont été moyennées sur la période de simulation et tracées sur des cartes de l'Europe en figure 4.2 pour les trois mois d'été.

Les concentrations obtenues pour l'ozone sont du même ordre de grandeur que les simulations de Dufour et al. (2004) faites sans chimie du soufre. Ceci signifie que même si la chimie du soufre introduite dans MOCAGE a un impact sur les concentrations des espèces chimiques qui réagissent avec les espèces soufrées, elle ne perturbe pas les équilibres entre les espèces. On constate sur la carte des concen-

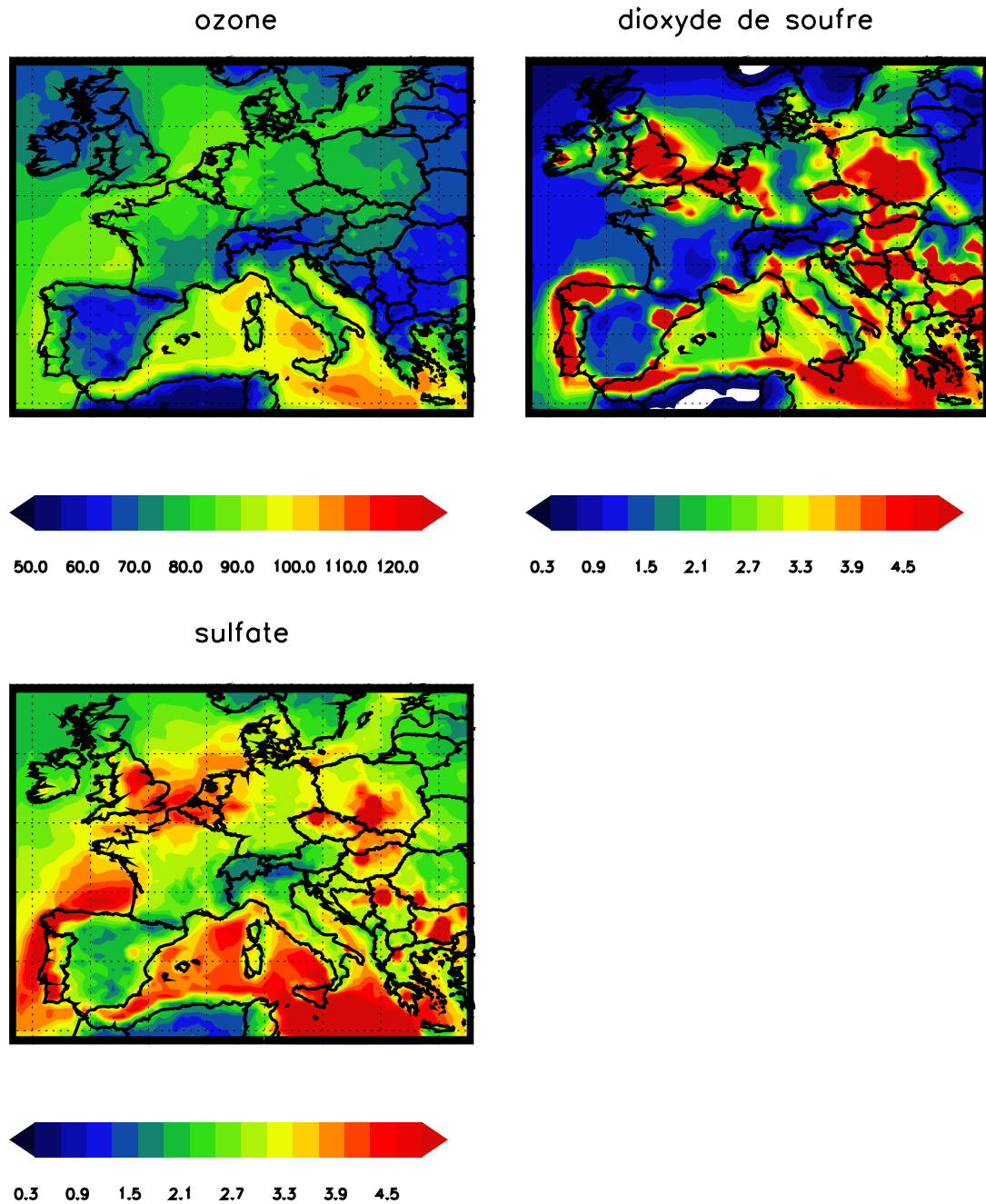


FIGURE 4.2 – Concentrations d’ozone, de dioxyde de soufre et de sulfate en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  simulées par MOCAGE et moyennées sur la période estivale de 2003 (juin, juillet et août).

trations moyennes de dioxyde de soufre deux maxima (tâches rouges) en France correspondant aux sites du Havre et de Marseille. De même, le long de la côte ouest de l'Espagne et du Portugal, en Mer du Nord et dans le sud de la Méditerranée, on observe des plages de maxima liées vraisemblablement à la pollution par les carburants des bateaux. Enfin, les centrales thermiques d'Angleterre, du Bénélux et d'Allemagne sont également des sources de pollution en sulfate via le dioxyde de soufre.

Afin de faire une première validation de ces simulations, les concentrations de dioxyde de soufre et de sulfate ont été comparées aux données issues du réseau EMEP (Hjellbrekke (2005)) moyennées sur l'été 2003 (figures 4.3 et 4.4). On constate que pour le dioxyde de soufre, le modèle a tendance à surestimer les concentrations en sites de plaine (dont le site Carbosol de K-pustza), tandis qu'il sous-estime systématiquement les concentrations en sites d'altitude (au-delà de 1000 mètres) et notamment pour le site de Schauinsland. Les émissions de dioxyde de soufre dans l'atmosphère de MOCAGE ne sont donc peut-être pas bien réparties en fonction de l'altitude.

Par contre, on constate que pour les concentrations de sulfate, l'altitude ne semble pas avoir d'effet. Les faibles concentrations sont surestimées par MOCAGE, tandis que les fortes sont sous-estimées. Marmer and Langmann (2007) constatent ce même problème pour l'été 2002.

Les concentrations de sulfate obtenues par MOCAGE sur les sites de CARBOSOL ont été comparées aux observations. Il est important de noter que, comme cela a été fait pour le Plomb 210, pour les stations d'altitude, les valeurs de sulfate issues de MOCAGE ont été prises au niveau de pression moyenne de la station. Tout d'abord, nous avons comparé les moyennes observées et simulées et calculé le biais du modèle du 11 mai au 1<sup>er</sup> juillet, les dix premiers jours de mai correspondant au *spin-up* du modèle pour le soufre. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.2.

Le comportement du modèle est très variable d'une station à l'autre. Ainsi, pour les deux stations de plaine, les moyennes et les écart-types simulés et observés sont en accord pour Aveiro (comme pour le  $^{210}\text{Pb}$ ), tandis que si la variabilité à K-pusztza est bien reproduite (écarts-type proches en valeur) la moyenne est surestimée par le

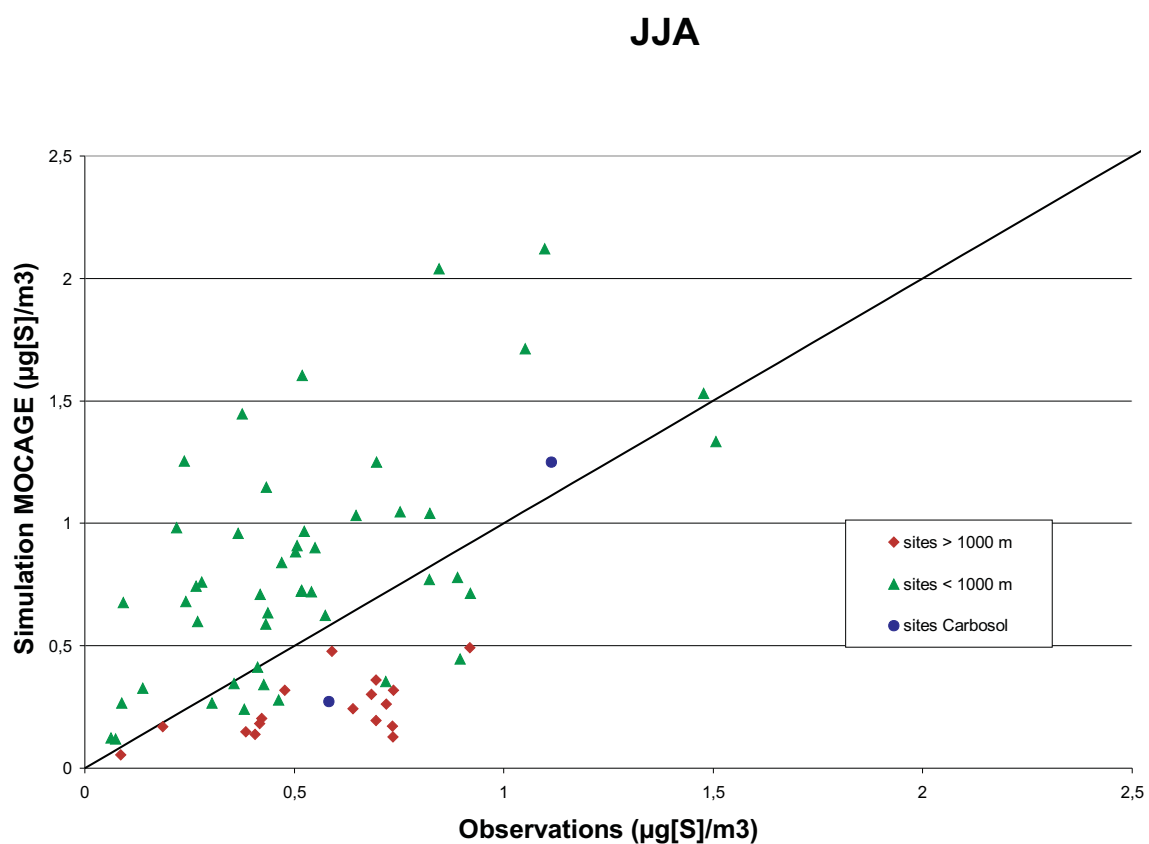


FIGURE 4.3 – Comparaison des concentrations de dioxyde de soufre mesurées dans le réseau EMEP et simulées par MOCAGE moyennées sur la période estivale de 2003 (juin, juillet et août).

Nom	moyenne (écart-type) mesurée	moyenne (écart-type) simulée	biais en absolu (en pourcentage)
Aveiro	3944 (1165)	3966 (1475)	-22 (-0.6%)
K-pusztta	3931 (878)	5064 (951)	1133 (28.8%)
Puy de Dome	2365 (1560)	2484 (680)	119 (5.0%)
Schauinsland	3775 (1388)	2846 (884)	-929 (-24.6%)
Sonnblick	2865 (943)	1647(332)	-1217 (-42.5%)
Observatoire Vallot	547 (152)	936 (122)	389 (71.1%)

TABLEAU 4.2 – Moyennes et écart-types (entre parenthèses) mesurés et simulés, biais en valeur réelle (en  $\text{ng.m}^{-3}$ ) et en pourcentage dans les sites CARBOSOL, du 11 mai au 1<sup>er</sup> juillet.

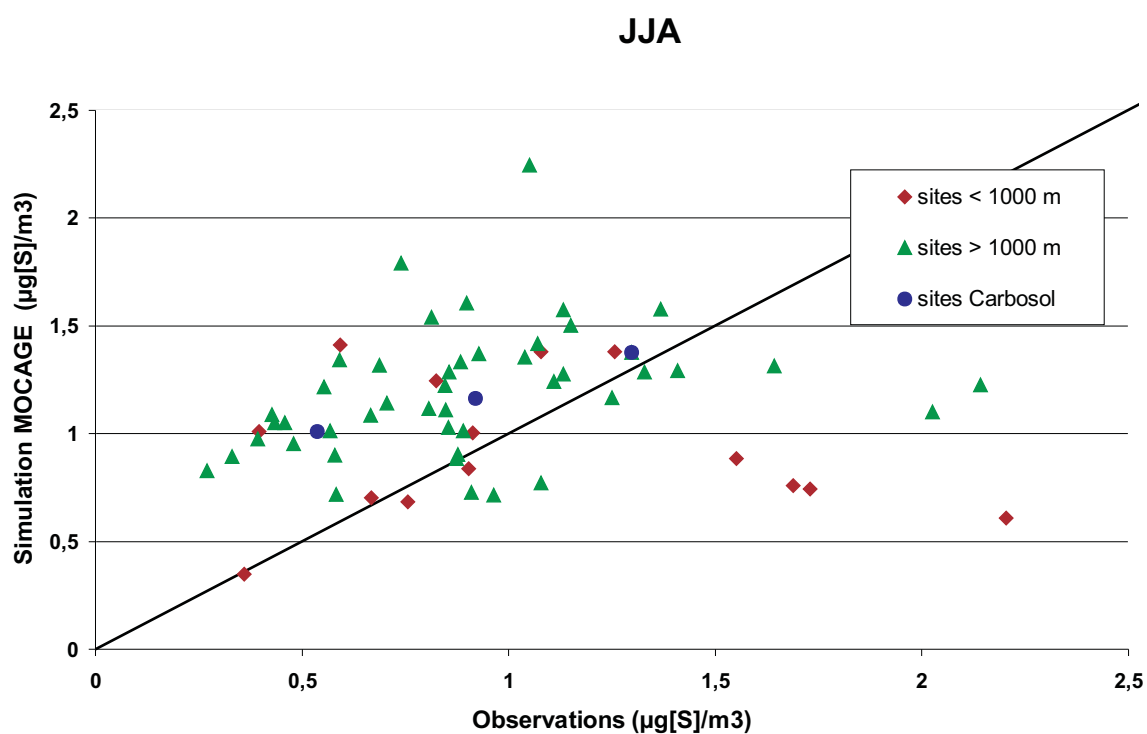


FIGURE 4.4 – Comparaison des concentrations de sulfate mesurées dans le réseau EMEP et simulées par MOCAGE moyennées sur la période estivale de 2003 (juin, juillet et août).



modèle MOCAGE. Pour les stations de moyenne montagne, on peut faire le même constat entre la moyenne simulée au Puy de Dôme qui est proche de la valeur observée et celle à Schauinsland où l'écart est de presque 25%.

Pour discuter en détail des résultats de la simulation, les concentrations simulées pour les sites CARBOSOL ont été calculées selon le même pas de temps que les observations et comparées à celles-ci. Les graphiques temporels ont été tracés sur la figure 4.5.

Tout d'abord, comme pour la simulation du  $^{210}\text{Pb}$  à la résolution  $0.5^\circ$ , on est parti d'un état de l'atmosphère sans sulfate, il faut donc un temps de mise à l'équilibre du modèle qui est d'environ dix jours, au vu des graphiques temporels. Pour la comparaison proprement dite, on constate un bon accord entre les mesures et les observations pour la station d'Aveiro. Le bon comportement du modèle pour le transport du  $^{210}\text{Pb}$  à cette station se retrouve ici pour le sulfate. Pour la station de K-puszt, il y a un déphasage entre les mesures et les simulations. Hormis pour l'Observatoire Vallot et Aveiro, on retrouve le problème de sous-estimations des concentrations de fin mai à début juillet constaté pour les valeurs de  $^{210}\text{Pb}$ . Mais des phénomènes liés à la chimie du soufre (puisque non-présents dans les simulations de  $^{210}\text{Pb}$ ) s'ajoutent notamment à K-puszt, au Puy de Dôme ou encore à Schauinsland en mai, où les concentrations sont manifestement surestimées.

### 4.4.2 Simulation sans la chimie aqueuse

Afin de tester le comportement du modèle, une seconde simulation a été faite sans chimie aqueuse du soufre pour le mois de mai 2003. Nous avons moyenné les concentrations tri-horaires en surface d'ozone, de dioxyde de soufre et de sulfate sur ce mois pour les deux simulations. Nous avons tracé les cartes correspondantes en figures 4.6 et 4.7.

On peut remarquer que la quantité de sulfate est plus faible (perte d'environ 500  $\text{ng.m}^{-3}$ , soit environ 10%), tandis que celle de dioxyde de soufre est plus élevée (500  $\text{ng.m}^{-3}$  soit environ 10%, également) sans chimie aqueuse, à l'exception des zones les plus polluées où l'impact est moins marqué (Corogne, sud-Méditerranée). Ceci confirme l'importance des réactions en chimie aqueuse pour transformer le dioxyde

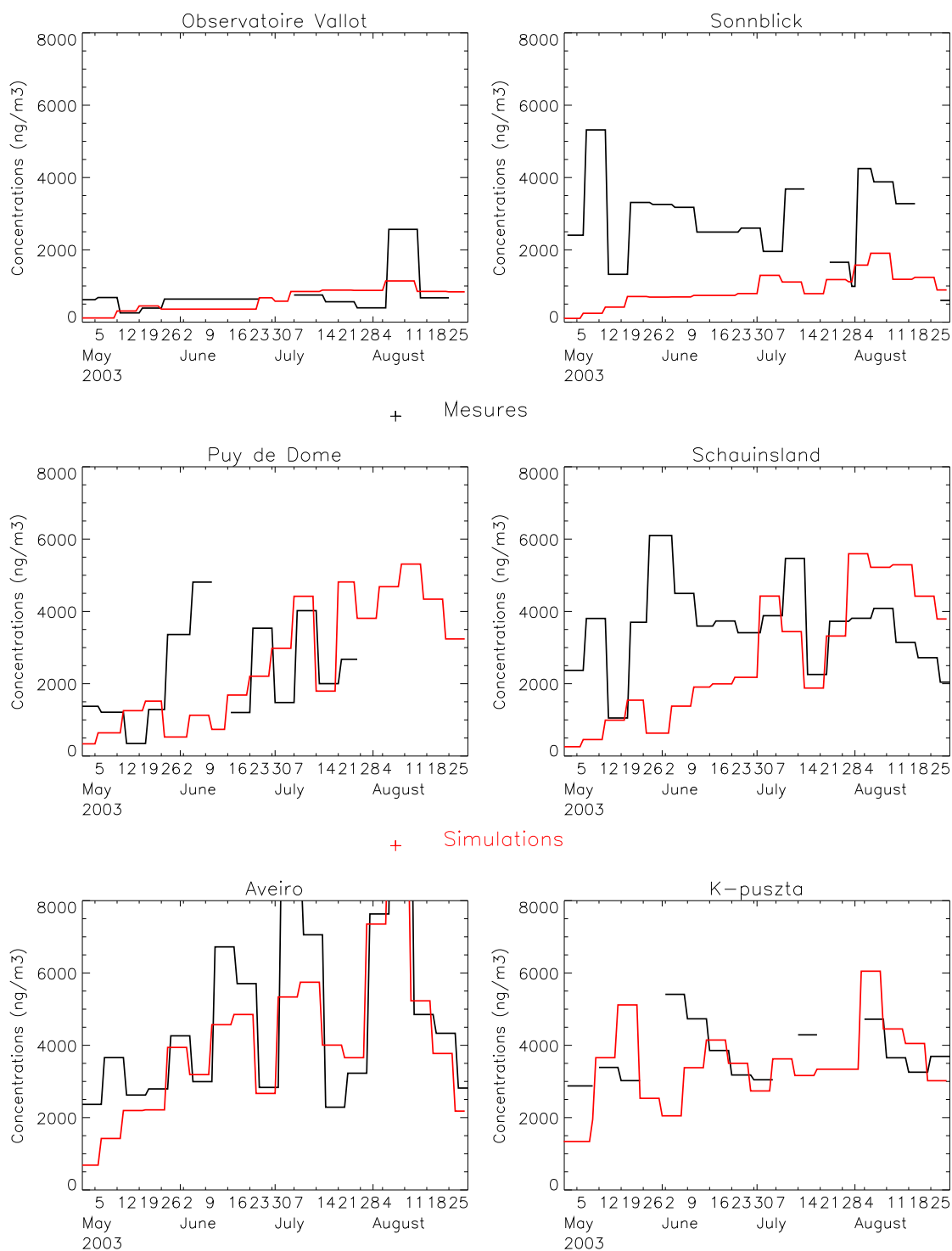


FIGURE 4.5 – Concentrations en sulfate (en  $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$ ) mesurées (en rouge) et simulées (en noir) moyennées sur le pas de temps de la mesure (environ une semaine) aux six stations CARBOSOL pour la période du 1<sup>er</sup> mai au 1<sup>er</sup> septembre 2003.

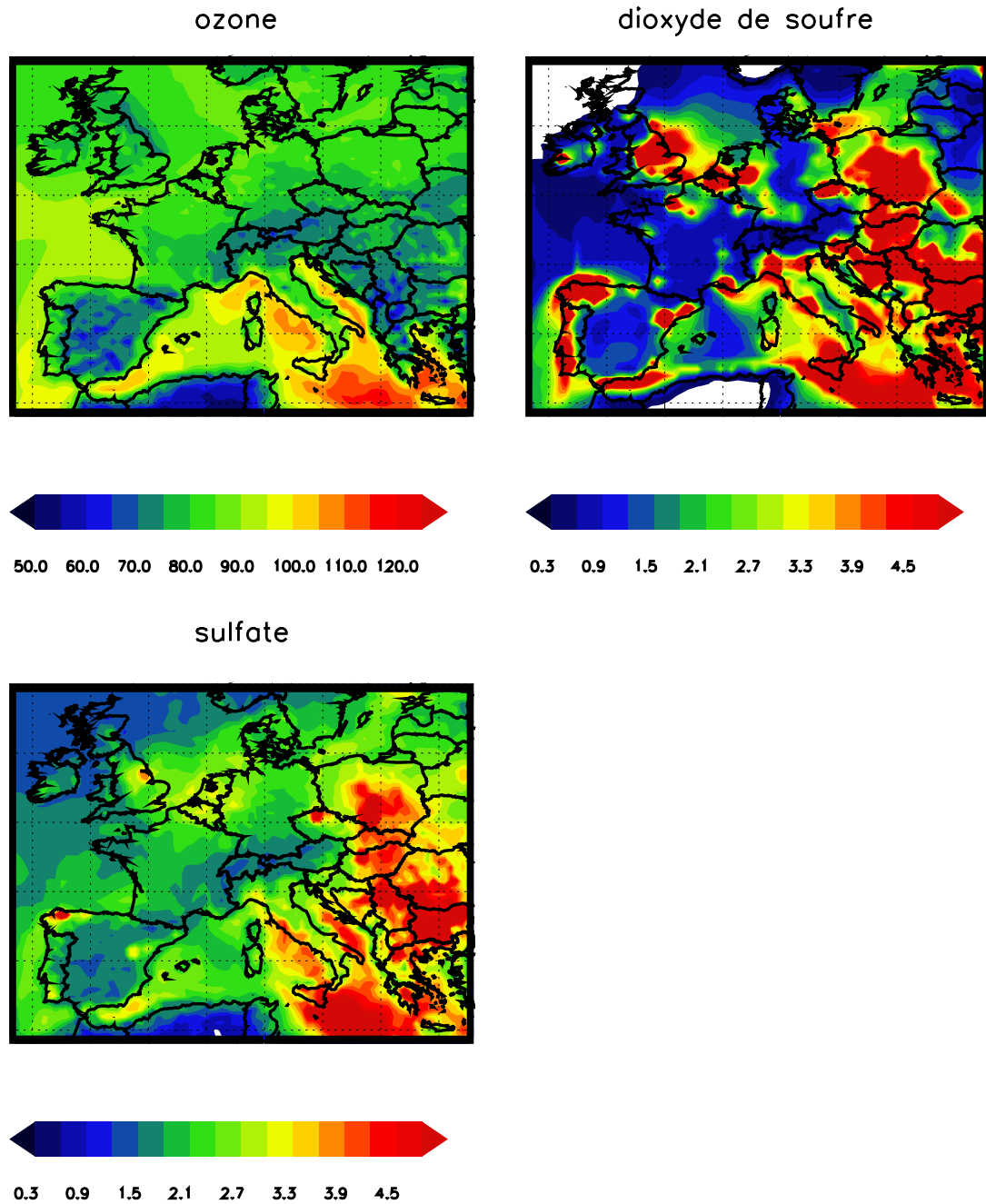


FIGURE 4.6 – Concentrations d’ozone, de dioxyde de soufre et de sulfate (de gauche à droite et de haut en bas) en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  simulées par MOCAGE avec chimie aqueuse et moyennées pour le mois de mai 2003

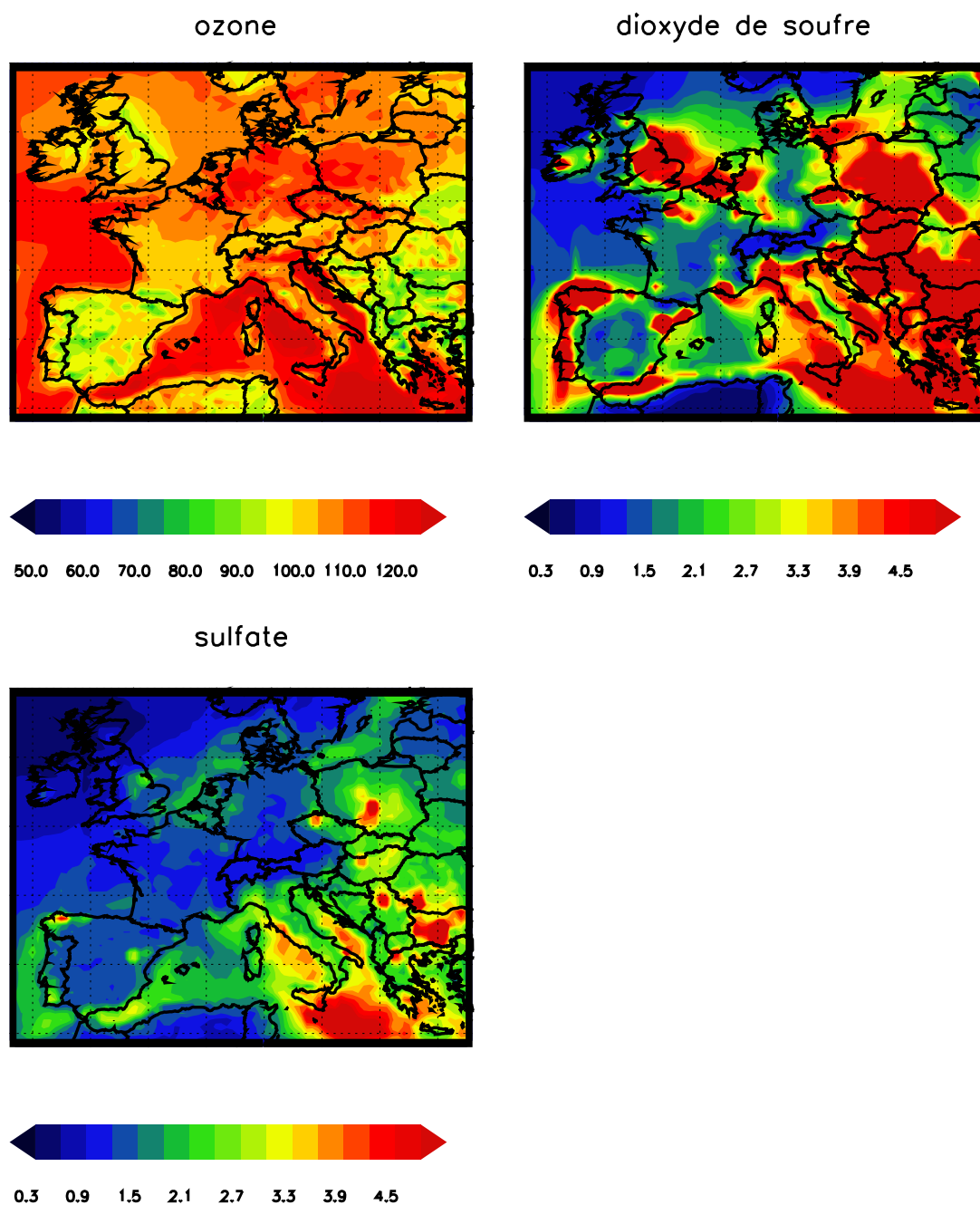


FIGURE 4.7 — Concentrations d’ozone, de dioxyde de soufre et de sulfate (de gauche à droite et de haut en bas) en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  simulées par MOCAGE sans chimie aqueuse et moyennées pour le mois de mai 2003

de soufre en sulfate. Le fait le plus notable est que les concentrations d’ozone sans chimie aqueuse sont plus élevées de  $30 \mu\text{g.m}^{-3}$ , soit environ 25% de plus. Il y a deux raisons à cet écart : tout d’abord, une des deux réactions en chimie aqueuse a lieu entre le soufre et l’ozone. Par conséquent, si on supprime cette réaction, on consomme moins d’ozone. On estime cet impact direct à moins de 10% d’ozone en plus comparativement à l’impact sur les deux autres espèces. Le second impact est indirect via la seconde réaction de chimie aqueuse. Cette seconde réaction implique le soufre et  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Or si  $\text{H}_2\text{O}_2$  n’est pas consommé par la chimie aqueuse du soufre, il peut l’être par photolyse produisant deux radicaux  $\text{OH}$ . Ce radical  $\text{OH}$  catalyse les réactions de photodissociations de  $\text{NO}_2$  pour produire de l’ozone. En outre la réaction entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{OH}$  produit  $\text{H}_2\text{O}$  qui lui-même associé au  $\text{NO}$  produit  $\text{NO}_2$  et  $\text{OH}$ . L’ensemble de ces réactions sont non-linéaires, ce qui peut probablement expliquer l’écart entre les concentrations d’ozone avec la chimie aqueuse du soufre et celles sans chimie aqueuse du soufre.

### 4.5 Conclusion

Désormais, le schéma chimique le plus complet de MOCAGE, RACMOBUS est devenu RACMSO2, soit RACMOBUS plus une chimie gazeuse et aqueuse du soufre. A partir des travaux de Pham et al. (1995) et Boucher et al. (2002), six espèces soufrées ( $\text{DMS}$ ,  $\text{DMSO}$ ,  $\text{MSA}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et le  $\text{SO}_2$ ) ont été introduites, ainsi que leurs réactions entre elles ou avec d’autres espèces comme  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{O}_3$ . Deux simulations ont été faites pour l’été 2003 à la résolution de  $0.5^\circ$  : une avec la chimie aqueuse du soufre et une sans. On a ainsi pu constaté l’importance des rétroactions de la chimie du soufre sur les oxydants en étudiant le cas de l’ozone. D’autre part, la simulation avec la chimie complète du soufre (chimies aqueuse et gazeuse) donne des résultats satisfaisants quand on les compare aux mesures de CARBOSOL. La simulation de  $^{210}\text{Pb}$  permet de bien séparer les écarts entre observations et simulations dus au transport (cas du mois de juin) et ceux dus à la chimie. En qui concerne ces derniers, une simulation plus longue (l’ensemble de l’année 2003, voire les trois années 2002, 2003 et 2004) pourrait nous aider à les comprendre.



## Conclusion et Perspectives

L'importance d'étudier l'aérosol atmosphérique n'est plus à démontrer tant pour des raisons de santé publique que pour déterminer les effets du changement climatique, en particulier aux échelles régionales. Avec des temps de séjour dans l'atmosphère de quelques heures à quelques jours, l'aérosol présente une forte hétérogénéité de taille, de composition chimique et de propriétés optiques. Cette complexité nécessite de poursuivre les travaux de recherche malgré les nombreuses études déjà réalisées. Les carottes glaciaires Alpines ont démontré, au cours du projet ALP-CLIM, leurs capacités d'enregistrement de la composition en aérosols solubles minéraux (sulfate, ammonium, nitrate, etc) depuis la période pré-industrielle jusqu'à nos jours. Un autre programme européen CARBOSOL ("Present and retrospective state of organic versus inorganic aerosol over Europe : Implication for climate"), dont l'un des objectifs était de documenter l'évolution des teneurs en aérosols organiques au dessus de l'Europe depuis la période pré-industrielle, a été réalisé entre 2002 et 2005. Ce projet combinait l'étude de la composition actuelle de l'aérosol dans six stations européennes (des Açores à la Hongrie en passant par le sommet des Alpes) avec une étude de la glace déposée au Mont Blanc associée à une étude de la relation "air-neige" à l'Observatoire Vallot (4450 m) afin de reconstruire le contenu en aérosol organique et minéral de la moyenne troposphère au dessus de l'Europe depuis la période pré-industrielle. La partie expérimentale de ce travail de thèse s'inscrivait dans ce projet avec une contribution à l'analyse de la carotte de glace du Mont-Blanc et des filtres aérosols collectés dans les stations européennes. Les analyses ont été effectuées par chromatographie ionique, pour étudier la fraction soluble de l'aérosol organique et minéral. On constate une augmentation régulière de la teneur en sulfate de l'atmosphère au dessus de l'Europe depuis la période pré-industrielle jusqu'aux

années 1980. A cette époque, 90% des concentrations de sulfate dans l'atmosphère étaient d'origine anthropique. Au cours des trois dernières décennies les teneurs en sulfate ont régulièrement diminué faisant suite aux mesures européennes prises afin de réduire les concentrations de dioxyde de soufre (Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe). Concernant, les acides dicarboxyliques en C2-C5 qui furent étudiés ici pour la première fois, les analyses montrent, à l'exception de l'oxalate (C2), des augmentations d'un facteur 2 à 6 après la seconde guerre mondiale. La modification de la capacité oxydante de l'atmosphère, et plus particulièrement l'augmentation de la quantité d'ozone dans les basses couches et en troposphère libre, serait responsable de cette augmentation.

L'autre volet de ce travail s'intéressait à la modélisation d'un aérosol en particulier, le sulfate. Il était couplé au travail expérimental. Ainsi, les mesures effectuées dans le cadre du projet CARBOSOL pour les six stations européennes ont directement servi à faire une première évaluation le modèle de chimie-transport MOCAGE avec la chimie complète du soufre, incluant aussi une représentation détaillée des principaux oxydants troposphériques, l'ozone et ses précurseurs. Un des aspects de ce travail est en effet d'avoir allié le travail expérimental précédemment décrit avec un travail de modélisation numérique, les deux aspects s'enrichissant mutuellement de part la compréhension des limites de la modélisation (résolution, paramétrisation des processus sous-maille, représentation de la chimie) et de l'observation (variabilité, représentativité spatiale, incertitudes).

De manière à évaluer séparément les effets des processus physiques (turbulence, convection, lessivage et dépôt sec) et chimiques, nous avons tout d'abord réalisé des simulations pluriannuelles du  $^{210}\text{Pb}$ . La comparaison entre observations et simulations à l'échelle globale pour des pas de temps de l'ordre du mois est une première étape indispensable qui avait déjà été faite par Josse (2004). Mais, ceci devait être complété par une comparaison à des échelles spatiale et temporelle plus fines, sur l'Europe, et notamment avec les mesures des stations en altitude dont nous disposons grâce au projet CARBOSOL. Les simulations de  $^{210}\text{Pb}$  pour les années 2002, 2003 et 2004 ont d'abord été faites à la résolution  $1^\circ$  sur l'Europe. Les résultats



ont été comparés aux mesures de CARBOSOL. L'analyse des simulations a montré la capacité de MOCAGE à bien transporter par convection et par turbulence, les aérosols de la couche limite vers les hautes altitudes et à les éliminer par lessivage. Toutefois, dans le cas particulier de la canicule de l'été 2003, le modèle s'est révélé incapable de restituer les valeurs anormalement élevées atteintes dans la réalité. Pour étudier plus précisément cette période, une simulation de  $^{210}\text{Pb}$  a été faite d'avril à septembre 2003 à la résolution  $0.5^\circ$ . Les résultats sont sensiblement améliorés par l'augmentation de la résolution, mais MOCAGE n'arrive pas cependant aux valeurs extrêmes de la première quinzaine d'août observées à Sonnblick, par exemple. Ceci indique, toutes autres choses égales par ailleurs (paramétrages, émissions, météorologie à grande échelle et précipitations, . . . ) que la résolution nécessaire pour représenter des épisodes turbulents et convectifs forts doit sans doute être assez fine (moins de  $0.5^\circ$ ), plus fine que les résolutions employées habituellement dans les modèles de chimie-climat (au mieux environ  $2^\circ$ ). En attendant une évolution des performances de calcul qui permettrait une telle résolution à l'échelle planétaire pour des modèles incluant la chimie, il semble nécessaire d'avoir recours à des modèles avec une capacité de zoom géographique, comme MOCAGE, ou à des suites de modèles (un modèle global fournissant des conditions aux limites dépendant du temps à un modèle régional/continental à haute résolution). Ceci indique aussi toute la nécessité de prendre en compte les processus de turbulence (c'est déjà généralement le cas) mais aussi de convection (c'est assez rare dans l'état de l'art actuel) dans les modèles régionaux ou continentaux de qualité de l'air ; il semble en effet peu réaliste de présenter des simulations de l'été 2003 issues de modèles ne représentant pas ces phénomènes déterminants à cette période.

Au regard des résultats satisfaisants de cette pré-étude avec une résolution de  $0.5^\circ$ , nous avons introduit un module de paramétrisation de la chimie du soufre dans MOCAGE. Pour cela, on s'est basé sur les travaux de Pham et al. (1995) et Boucher et al. (2002). Six espèces soufrées ( $\text{DMS}$ ,  $\text{DMSO}$ ,  $\text{MSA}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{SO}_2$ ) co-existent et réagissent désormais dans MOCAGE via une chimie gazeuse et aqueuse ; une originalité est que les oxydants sont représentés de façon détaillée (et non pas pris en compte sous forme de climatologie), laissant une possibilité de rétro-action. Une

## Conclusion et Perspectives

---

simulation couvrant le printemps et le début de l'été 2003 a été réalisée et les résultats comparés aux mesures effectuées au cours du projet CARBOSOL. Les comparaisons avec les observations donnent des résultats encourageants, notamment au niveau de la chronologie et des niveaux de sulfates moyens observés sur les différents sites. Nous constatons évidemment quelques divergences entre le modèle et les mesures. Les simulations de  $^{210}\text{Pb}$  faites précédemment ont permis de séparer les différences dues au transport de celles dues à la chimie du soufre. Ainsi, il semble que sur notre période, la représentation des processus de transport a joué une part importante dans les résultats obtenus : les concentrations de  $^{210}\text{Pb}$  au mois de juin étaient sous-estimées et on retrouve cette sous-estimation pour les concentrations de sulfate. Il reste évidemment à poursuivre ces simulations chimiques sur des périodes plus grandes, comme pour les simulations de  $^{210}\text{Pb}$  (septembre 2002 à septembre 2004) de façon à rencontrer des situations de transport en altitude moins extrêmes et pour lesquelles le modèle numérique s'est montré bien adapté. Il reste également à compléter l'évaluation en comparant, par exemple, nos simulations avec les mesures de la base de données AirBase, regroupant notamment les mesures du programme EMEP. Une expérience de sensibilité sur quelques semaines a démontré l'importance de la prise en compte de la chimie aqueuse et a permis une première quantification de son impact sur les oxydants, dont l'ozone notamment ; sa représentation est bien essentielle pour le réalisme des simulations.

Nos résultats, et en particulier l'introduction de la chimie du soufre ont servi de point de départ aux travaux d'une autre thèse (M. Menegoz, CNRM et LGGE), qui considère maintenant la granulométrie des particules de sulfates et a réalisé des simulations d'échelle planétaire portant sur six années. Dans ce second travail, l'interaction avec les oxydants a toutefois été simplifiée, avec un traitement "classique" par des climatologies. La somme de nos deux travaux débouche maintenant sur la perspective d'une simulation de plusieurs décennies, forcée météorologiquement par les ré-analyses ERA40 et qui pourrait être comparée aux mesures dans les carottes de glace du Mont-Blanc et du Col Gniffetti. Ce travail est prévu dans le cadre de l'initiative internationale "Atmospheric Chemistry and Climate" qui vise à constituer une contribution de la communauté de chimie atmosphérique au 5<sup>me</sup> rapport

du GIEC. Ceci est un enjeu majeur pour les équipes et laboratoires impliqués dans le projet MOCAGE.

Au niveau de la modélisation, une des prochaines étapes sera d'intégrer la production d'aérosols organiques. Ce travail couplé avec un suivi continu des aérosols organiques à l'Observatoire Vallot, au Pic du Midi et au Puy de Dôme, pourrait permettre d'améliorer nos connaissances dans ce domaine et de mieux modéliser ce type d'aérosols.



# Références

- Andersson-Skold, Y. and Simpson, D. : Secondary organic aerosol formation in northern Europe : A model study, *Journal of Geophysical Research*, 106,D7, 7357–7374, 2001.
- Armbruster, M. : Stratigraphische Datierung hoch-alpiner Eisbohrkerne über die letzten 1000 Jahre, Master’s thesis, Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg, 72p, 2000.
- Barret, B., Ricaud, P., Mari, C., Attie, J.-L., Bousserez, N., Josse, B., Flochmoen, E. L., Livesey, N.J., Massart, S., Peuch, V.-H., Piacentini, A., Sauvage, B., Thouret, V., and Cammas, J.-P. : Transport pathways of CO in the African upper troposphere during the monsoon season : a study based upon the assimilation of spaceborne observations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 3231–3246, 2008.
- Bechtold, P., Bazile, E., Guichard, F., Mascart, P., and Richard, E. : A mass flux convection scheme for regional and global models, *Quarterly Journal of Royal Meteorological Society*, 127, 869–886, 2001.
- Bessemoulin, P., Bourdette, N., Courtier, P., and Manach, J. : La canicule d’aout 2003 en France et en Europe, *La Météorologie*, 46, 25–33, 2004.
- Boucher, O., Pham, M., and Venkataraman, C. : Simulation of the atmospheric sulfur cycle in the Laboratoire de Météorologie Dynamique General Circulation Model. Model description, model evaluation, and global and European budgets., *Note scientifique de l’IPSL*, 2002.

## Références

---

- Bousserez, N., Attie, J.-L., Peuch, V.-H., Michou, M., Pfister, G., D. Edwards, Avery, M., Sachse, G., Browell, E., and Ferrare, E. : Evaluation of MOCAGE chemistry and transport model during the ICARTT/ITOP experiment, *Journal of Geophysical Research*, 112, D120S42, doi :10.1029/2006JD007595, 2007.
- Castebrunet, H., Genthon, C., and Martinerie, P. : sulfur cycle at the Last Glacial Maximum. A model study compared with Antarctic ice core data, *Geophysical Research Letter*, 33, 2006.
- Charlson, R.J., Schwartz, S.E., Hales, J.M., Cess, R.D., Coakley, J.A., Hansen, J.E., and Hofmann, D.J. : Climate Forcings by Anthropogenic Aerosols, *Science*, 255, 423–430, 1992.
- Charlson, R.J., Lovelock, J.E., Andrea, M.O., and Warren, S.G. : Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate, *Nature*, 326, 655–661, 1997.
- Clark, H.L., Cathala, M.-L., Teyssedre, H., Cammas, J.-P., and Peuch, V.-H. : Cross-tropopause fluxes of ozone using assimilation of MOZAIC observations in a global CTM, *Tellus*, 59(B), 39–49, 2007.
- Cosme, E. : Cycle du soufre des moyennes et hautes latitudes sud dans un modèle de circulation générale atmosphérique, Ph.D. thesis, Université J. Fourier Grenoble I, 195p, 2002.
- Courtier, P. and Geleyn, J.-F. : A global numerical weather prediction model with variable resolution : Application to shallow-water equations, *Quarterly Journal of Royal Meteorological Society*, 114, 1988.
- Cousin, F., Tulet, P., and Rosset, R. : Interaction between local and regional pollution during Escompte 2001 : impact on surface ozone concentrations (IOP2a and 2b), *Atmospheric Research*, 74(1-4), 117–137, 2005.
- de Angelis, M. and Gaudichet, A. : Saharan dust deposition over Mont-Blanc (French Alps) during the last 30 years, *Tellus*, 43B, 61–75, 1991.

- Delmas, R., Mégie, G., and Peuch, V.-H.. : Physique et chimie de l'atmosphère, Editions Belin, 2005.
- Dufour, A., Amodei, M., Ancellet, G., and Peuch, V.-H. : Observed and modelled "chemical weather" during ESCOMPTE, *Atmospheric Research*, 74(1-4), 161–189, 2004.
- Durand, Y., Laternser, M., Giraud, G., Etchevers, P., Lesaffre, B., and Merindol, L. : Reanalysis of 44 years of climate in the french alps (1958-2002) : Methodology, Model Validation, Climatology and Trends for air temperature and precipitation, *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, accepted.
- Fischer, H. : Räumliche Variabilität in Eiskernzeitreihen Nordostgrönlands-Rekonstruktion klimatischer und luftchemischer Langzeittrends seit 1500 A.D., Ph.D. thesis, Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg, 135p, 1997.
- Guelle, W., Balkanski, Y.J., Schulz, M., Dulac, F., and Monfray, P. : Wet deposition in a global size-dependent aerosol transport model. Comparison of a 1 year  $^{210}\text{Pb}$  simulation with ground measurements., *Journal of Geophysical Research*, 103, D10, 11,429–11,445, 1998.
- Guillaume, B. and Liousse, C. : Development of carbonaceous aerosol emission inventories from fossil fuel over Europe at continental scale with focus on traffic at national and regional scales., Tech. Rep. Project 0262050, ADEME (French Ministry of Environment and Sustainable Development), 2004.
- Guillaume, B., Liousse, C., Galy-Lacaux, C., Rosset, R., Gardrat, E., Cachier, H., Bessagnet, B., and Poisson, N. : Modeling exceptional high concentrations of carbonaceous aerosols observed at Pic du Midi in spring-summer 2003 : Comparison with Sonnblick and Puy de Dôme, *Atmospheric Environment*, 42, issue 20, 5140–5149, doi :10.1016/j.atmosenv.2008.02.024, 2008.
- Hammer, S., Wagenbach, D., Preunkert, S., Pio, C., Schlosser, C., and Meinhardt, F. : Lead-210 observations within CARBOSOL : A diagnostic tool for assessing

## Références

---

- the spatiotemporal variability of related chemical aerosol species?, *Journal of Geophysical Research*, 112, D23S03, doi :10.1029/2006JD008065, 2007.
- Heinrich, P., Coindreau, O., Grillon, Y., Blanchard, X., and Gross, P. : Simulations of the atmospheric concentrations of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$  and comparison with daily observations at three surface sites, *Atmospheric Environnement*, 41, 6610–6621, doi :10.1016/j.atmosenv.2007.04.019, 2007.
- Hjellbrekke, A.-G. : Data Report 2003 Acidifying and eutrophying compounds., Tech. Rep. EMEP/CCC Report 3/2005, Chemical Co-ordinating Centre of EMEP (CCC), 2005.
- Hoelzle, M., Sunter, S., and Wagner, S. : ALPCLIM : Environmental and Climate Records from High Elevation Alpine Glaciers, Available on Webserver, URL <http://www.geo.unizh.ch/hoelzle/alpclim.html>., 1998-2001.
- Hollingsworth, A., Engelen, R. J., Textor, C., Benedetti, A., Boucher, O., Chevallier, F., Dethof, A., Elbern, H., Eskes, H., Flemming, J., Granier, C., Morcrette, J. J., Rayner, P., Peuch, V.-H., Rouil, L., Schultz, M., and Simmons, A. : The Global Earth-system Monitoring using Satellite and in-situ data (GEMS) Project : Towards a monitoring and forecasting system for atmospheric composition, *Bulletin of American Meteorological Society*, 89, issue 8, 1147–1164, doi : 10.1175/2008BAMS2355.1, 2008.
- Honore, C., Rouil, L., Vautard, R., Beekmann, M., Bessagnet, Malherbe, L., Meleux, F., Dufour, A., Elichegaray, C., Flaud, J.-M., Menut, L., Martin, D., Peuch, V.-H., Peuch, A., and Poisson, N. : Predictability of regional air quality in Europe : the assessment of three years of operational forecast and analyses over France, *Journal of Geophysical Research*, 113, D04 301, doi :10.1029/2007JD008761, 2008.
- IPCC Working Group : Climate change and water. Technical Paper of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC Secretariat, Geneva, b. c. Bates and Z.W. Kundzewicz and S. Wu and J. P. Palutikof edn., 210 pp., 2008.



- Jacobson, M.C., Hansson, H.-C., Noone, K.J., and Charlson, R.J. : Organic atmospheric aerosols : review and state of the science, *Reviews of Geophysics*, 38,2, 267–294, 2000.
- Jaffrezo, J.-L. et al. : The program POVA (Pollution des Vallées Alpines) : general presentation and some highlights, *Reviews of Geophysics*, 2005, submitted *Atmos. Chem. Phys. Disc.*
- Josse, B. : Représentation des processus de transport et de lessivage pour la modélisation de la composition chimique de l’atmosphère à l’échelle planétaire, Ph.D. thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, 195p, 2004.
- Josse, B., Simon, P., and Peuch, V.-H. : Radon Global Simulations with the multiscale Chemistry and Transport Model MOCAGE., *Tellus*, pp. 491–497, 2004.
- Lefevre, F., Brasseur, G.P., Folkins, I., Smith, A.K., and Simon, P. : Chemistry of the 1991-1992 stratospheric winter : three-dimensional model simulations, *Journal of Geophysical Research*, 99, D4, 8183–8195, 1994.
- Legrand, M. and Puxbaum, H. : Introduction of the CARBOSOL project : Present and retrospective state of organic versus inorganic aerosol over Europe, *Journal of Geophysical Research*, 112,D23S01, doi :10.1029/2006JD008271, 2007.
- Legrand, M., Preunkert, S., Schock, M., Cerqueira, M., Afonso, J., Pio, C., Gelencsér, A., and Dombrowski-Etchevers, I. : Major 20th century changes of organic aerosol components (EC, WinOC, DOC, HULIS, carboxylic acids, and cellulose) derived from Alpine ice cores, *Journal of Geophysical Research*, 112,D23S11, 10.1029/2006JD008080, 2007.
- Leriche, M. : Développement d’un modèle de chimie multiphase couplé à un modèle de microphysique quasi-spectral : Application à un évènement nuageux échantillonné au Puy de Dôme, Ph.D. thesis, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 2000.
- Levinson, D.H. and Waple, A.M. : State of climate in 2003, *Bulletin of American Meteorological Society*, 85, issue 6, s1–s72, 2004.

## Références

---

- Limbeck, A. and Puxbaum, H. : Organic acids in the continental background aerosols, *Atmospheric Environment*, 33, 1847–1852, 1999.
- Limbeck, A. and Puxbaum, H. : Dependence of in-cloud scavenging of polar organic aerosol compounds on the water solubility, *Journal of Geophysical Research*, 105, 19,857–19,867, 2000.
- Liu, H., Jacob, D.J., Bey, I., and Yantosca, R. M. : Constraints from  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$  on wet deposition and transport in a global three-dimensional chemical tracer model driven by assimilated meteorological fields, *Journal of Geophysical Research*, 106, D11, 12,109–12,128, 2001.
- Louis, J.-F. : A parametric model of vertical eddy-fluxes in the atmosphere, *Boundary-Layer Meteorology*, 17, 187–202, 1979.
- Mari, C., Jacob, D.J., and Betchold, P. : Transport and scavenging of soluble gases in a deep convective cloud, *Journal of Geophysical Research*, 105, D17, 22,255–22,267, 2000.
- Marmer, E. and Langmann, B. : Aerosol modeling over Europe : 1. Interannual variability of aerosol distribution, *Journal of Geophysical Research*, 112, D23S15, doi :10.1029/2006JD008113, 2007.
- Martet, M., Peuch, V.-H., Laurent, B., Marticorena, B., and Bergametti, G. : Evaluation of long-range transport and deposition of desert dust with the CTM MOCAGE., *Tellus*, soumis.
- Michou, M. : Modélisation du dépôt sec et des émissions d'espèces chimiques d'intérêt pour la qualité de l'air et pour la composition de la troposphère, Ph.D. thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, 2005.
- Michou, M. and Peuch, V.-H. : Surface exchanges in the chemistry and transport model MOCAGE, *Water Science Revue*, 15, n° special, 173–203, 2002.
- Monod, G., Devaux, A., and Riviere, J.-L. : Effects of chemical pollution on the activities of hepatic xenobiotic metabolizing enzymes in fish from the river Rhône, *The Science of The Total Environment*, 73, issue 3, 189–201, 1987.

- Mylona, S. : Trends of sulfur dioxide, emissions air concentrations and deposition of sulfur in Europe since 1880, EMEP/MSC-W Rep 2/93, Norway Meteorological Institut, 1993.
- Mylona, S. : Sulphur dioxide emissions in Europe 1880-1991 and their effect on sulphur concentrations and deposition, *Tellus*, 48, 662–689, 1996.
- Nho, E.-Y., Michou, M., and Peuch, V.-H. : Parametrization of size dependent particle dry deposition velocities for global modeling, *Atmospheric Environment*, 38, 1933–1942, 2004.
- Peuch, V.-H., Amodei, M., Barthet, T., Cathala, M.-L., Josse, B., Michou, M., and Simon, P. : MOCAGE : MOdèle de Chimie A Grande Echelle, in : *Ateliers de Modélisation de l’Atmosphère*, edited by Météo-France, vol. 48, pp. 662–689, CNRM/GAME, Toulouse, 1999.
- Pham, M., Muller, J.-F., Brasseur, G., Granier, C., and Megie, G. : A tree-dimensional study of the tropospheric sulfur cycle, *Journal of Geophysical Research*, 100, 26 061–26 092, 1995.
- Pio, C., Legrand, M., Oliveira, T., Afonso, J., Santos, C., Caseiro, A., Fialho, P., Barata, F., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Gelencsér, A., Preunkert, S., and Schock, M. : Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at non-urban areas on a West-East transect across Europe, *Journal of Geophysical Research*, 112, D23S02, doi :10.1029/2006JD008038, 2007.
- Pradier, S., Attie, J.-L., Chong, M., Escobar, J., Peuch, V.-H., Lamarque, J.-F., Khattatov, B., and Edwards, D. : Evaluation of 2001 springtime CO transport over West Africa using MOPITT CO measurements assimilated in a global chemistry transport model, *Tellus*, 58B, 163–176, 2006.
- Preunkert, S. : L’histoire de la pollution atmosphérique européenne reconstituée à partir des carottes de glace alpine, Ph.D. thesis, Université J. Fourier, Grenoble I, 240p, 2001.

## Références

---

- Preunkert, S., Wagenbach, D., Legrand, M., and Vincent, C. : Col du Dôme (Mont Blanc Massif, Frenchs Alps) suitability for ice core studies in relation with past atmospheric chemistry over Europe, *Tellus*, 59, 993–1012, 2000.
- Preunkert, S., Legrand, M., and Wagenbach, D. : Causes of enhanced fluoride levels in Alpine ice cores over the last 75 years : Implications for the atmosphere fluoride budget, *Journal of Geophysical Research*, 106, 12,619–12,632, 2001a.
- Preunkert, S., Legrand, M., and Wagenbach, D. : Sulfate trends in a Col du Dôme (Frenchs Alps) ice core : A record of anthropogenic sulfate levels in the European mid-troposphere over the 20<sup>the</sup> century, *Journal of Geophysical Research*, 106, 31,991–32,004, 2001b.
- Preunkert, S., Wagenbach, D., and Legrand, M. : Improvement and characterization of an automatic aerosol sampler for remote (glacier) sites, *Atmospheric Environment*, 59, 993–1012, 2002.
- Preunkert, S., Legrand, M., Jourdain, B., and Dombrowski-Etchevers, I. : Acidic gases (HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, HNO<sub>3</sub>, HCl, and SO<sub>2</sub>) and related aerosols at a high Alpine site (4360 m elevation) in Europe in summer, *Journal of Geophysical Research*, doi :10.1029/2006JD008225, 2007, D23S12.
- Putaud, J.-P., Raes, F., Dingenen, R. V., Brüggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodríguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., and Wiedensohler, A. : A European aerosol phenomenology–2 : chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment*, 38, 2579–2595, doi :10.1016/j.atmosenv.2004.01.041, 2004.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., and Pio, C. : Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, *Journal of Geophysical Research*, doi : 10.1029/2006JD008114, 2007, D23S05.

- Ricard, V. : Aérosols dans l'arctique européen : sources, transformations et propriétés optiques, Ph.D. thesis, Université J. Fourier, Grenoble I, 305p, 2001.
- Schery, S.D. : Progress on global  $^{222}\text{Rn}$  flux maps and recommendations for future search., in : 1st National expert meeting on sources and measurements of natural radionuclides applied to climate and air quality studies. Rapport WMO/GAW n°155, 2004.
- Stockwell, W.R., Kirchner, F., Khun, M., and Seefeld, S. : A new mechanism for regional atmospheric chemistry modelling, *Journal of Geophysical Research*, 102, 25 847–25 879, 1997.
- Textor, C. : Analysis and quantification of the diversities of aerosol life cycles within AeroCom, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 1777–1813, 2006.
- Teyssedre, H., Michou, M., Clark, H. L., Josse, B., Karcher, F., Olivie, D., Peuch, V.-H., Saint-Martin, D., Cariolle, D., Attie, J.-L., Nedelec, P., Ricaud, P., Thouret, V., van der A., R. J., Volz-Thomas, A., and Cheroux, F. : A new tropospheric and stratospheric Chemistry and Transport Model MOCAGE-Climat for multi-year studies : evaluation of the present-day climatology and sensitivity to surface processes, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5815–5860, 2007.
- Tiedke, M. : A comprehensive mass flux scheme for cumulus parametrization in large scale models, *Monthly Weather Review*, 117, 1779–1800, 1989.
- Tulet, P., Maalej, A., Crassier, V., and Rosset, R. : An episode of photooxidant plume pollution over the Paris region, *Atmospheric Environment*, 33, 1651–1662, 1999.
- Tulet, P., Crassier, V., Solmon, F., Guedalia, D., and Rosset, R. : Description of the Mesoscale Nonhydrostatic Chemistry model and application to a transboundary pollution episode between northern France and southern England, *Journal of Geophysical Research*, 108,D1, 4021, 2003.
- Vautard, R., Beekmann, M., Roux, J., and Gombert, D. : Validation of a deterministic forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area, *Atmospheric Environment*, 35, 2449–2461, 2001.

## Références

---

- Wagenbach, D. and Preunkert, S. : The History of European Pollution Recorded in Alpine Ice Cores, in : Proceedings of the EUROTRAC Symposium 1996, G.-Partenkirchen, edited by ed. P.M. Borell et al., pp. 273–281, Computational Mechanics Publications, Southampton, 1996a.
- Wagenbach, D. and Preunkert, S. : Northward transport of Saharan dust recorded in a deep Alpine ice core, in : The impact of African dust across the Mediterranean, edited by ed. S. Guerzoni and Chester, R., pp. 291–300, Kluwer Academic Publishers, The Neetherlands, 1996b.
- Wesely, M. : Parametrisation of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale models, *Atmospheric Environnement*, 23, 1293–1304, 1989.

## Annexe A

### Physique d'un glacier

Un glacier se forme par accumulation de neige au cours des différentes chutes. Si la température reste inférieure à  $0^{\circ}\text{C}$ , la neige ne peut fondre et s'accumule suivant la configuration du terrain, notamment là où elle est à l'abri du vent. C'est la zone d'accumulation.

La neige fraîche contient beaucoup d'air et sa densité est très faible, inférieure à 0,2. Mais, sous la pression de sa propre masse, elle se tasse et ses flocons perdent leur forme étoilée, se brisent, s'arrondissent en grains qui se soudent. Elle se transforme en neige dure et granuleuse, le névé. Puis la compression continue, la recristallisation, c'est-à-dire la formation de grands cristaux de glace imbriqués les uns dans les autres, fait passer le névé à l'état de glace de densité supérieure à 0,8. D'abord bulleuse, c'est-à-dire contenant des bulles d'air et d'un blanc opaque, la glace vieillit, se compacte et devient d'une transparence bleutée.

En raison de son propre poids, le glacier se déplace. Ce mouvement, appelé fluage, s'effectue selon les lignes de plus fortes pentes. Selon la morphologie du terrain, les crevasses seront plus ou moins nombreuses sur la langue glaciaire. Arrivé à la limite des neiges éternelles, le glacier s'amincit, les crevasses sont plus grandes et plus denses. Des blocs de glace deviennent des séracs en se séparant du glacier : c'est la zone d'ablation.





## Annexe B

# La mesure par chromatographie ionique des acides dicarboxyliques

Ion	Formule brute	Masse molaire
Oxalate	$C_2O_4^{2-}$	88
Malonate	$CH_2C_2O_4^{2-}$	102
Succinate	$(CH_2)_2C_2O_4^{2-}$	116
Glutarate	$(CH_2)_3C_2O_4^{2-}$	130
Malate	$CH_2CH(OH)C_2O_4^{2-}$	132
Propionate	$CH_3CH_2COO^-$	73
Glycolate	$CH_2(OH)COO^-$	75
Glyoxylate	$HCOCOO^-$	73
Formate	$HCOO^-$	45
Acétate	$CH_3COO^-$	59
Lactate	$CH_3CH(OH)COO^-$	89

TABLEAU B.1 – *Composition chimique des acides organiques*

L'analyse de la composition chimique d'une carotte de glace s'effectue avec un chromatographe ionique qui permet la séparation et la quantification des différentes espèces ioniques présentes dans un liquide. Les échantillons de glace sont préalablement décontaminés en chambre froide selon le protocole mis au point par Fischer

(1997).

Une fois fondu dans un flacon en verre nettoyé à l'eau dé-ionisée, l'échantillon est injecté avec une seringue dans le chromatographe. Il est "amené" par une phase mobile appelée éluant dans une colonne de séparation. Les différents ions (cations ou anions suivant le chromatographe) sont retenus plus ou moins longtemps en fonction de leur affinité avec la résine (phase fixe) de la colonne (voir le schéma en figure B.1). Le temps d'analyse ainsi que la composition de l'éluant dépendent des espèces que l'on souhaite détecter.

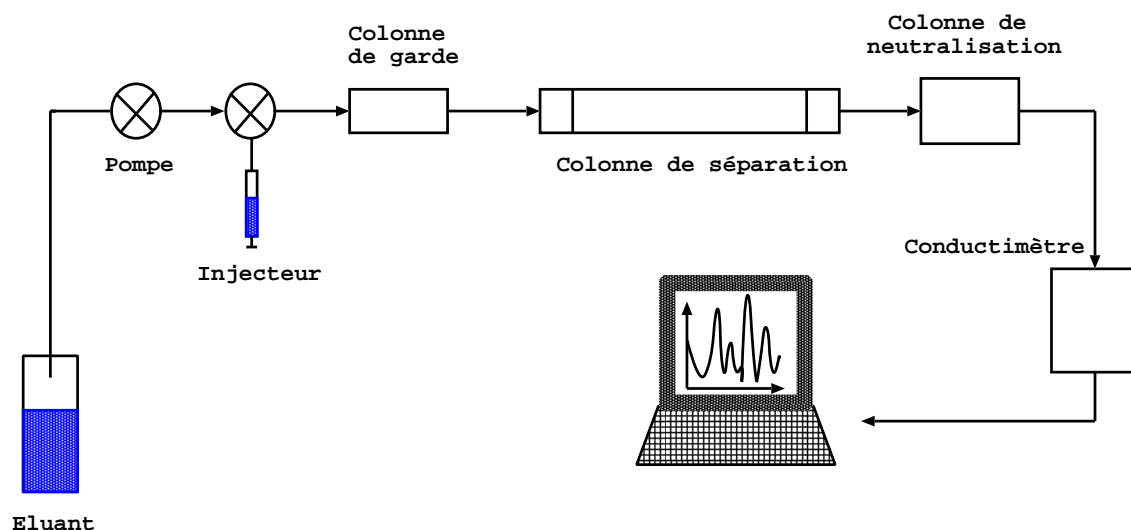


FIGURE B.1 – Schéma de fonctionnement d'un chromatographe ionique.

La concentration de chaque ion est mesurée par conductimétrie, le bruit de fond de conductivité dû à la présence d'éluant étant supprimé au préalable dans une colonne de neutralisation par réaction avec un produit appelé régénérant. Pour chaque échantillon on suit la valeur de la conductivité en fonction du temps. Chaque pic de conductivité correspond à un ion et son aire est proportionnelle à la concentration de celui-ci. Chaque ion a un temps de sortie, appelé temps de rétention, qui lui est caractéristique.

Afin de déterminer le rapport de proportionnalité entre l'aire d'un pic et la concentration correspondante, on effectue des étalonnages en préparant des solutions standards contenant une quantité connue de l'espèce. Pour chaque séance journalière de mesure, six solutions standards sont préparées et mesurées afin d'établir la

courbe d'étalonnage. Pour appréhender une éventuelle dérive de l'étalonnage durant la journée, les six solutions standards sont mesurées en début de journée et un standard est remesuré en fin de journée. La variation de la réponse chromatographique reste la plupart du temps voisine de 5%.

La chromatographie ionique est d'une manière générale une technique d'analyse rapide et sensible permettant de détecter les espèces à l'état de trace avec des limites de détection parfois inférieures au ppb (soit  $10^{-9}$  g de matière par gramme d'eau).

Les cations sont analysés avec un chromatographe DIONEX 100 et une colonne de séparation CS12. Pour ce travail, nous avons utilisé un volume d'échantillon de  $500\mu\text{l}$ .

Les anions sont analysés simultanément sur un autre chromatographe (DIONEX 500) équipé d'une colonne de séparation AS11. Le volume d'échantillon injecté est ici de  $700\mu\text{l}$ . Le détail complet des conditions chromatographiques (débit, concentration des éluants, ...) est le même que celui mis en place par Ricard (2001). Un exemple de chromatogramme pour les anions est présenté en figure B.2.

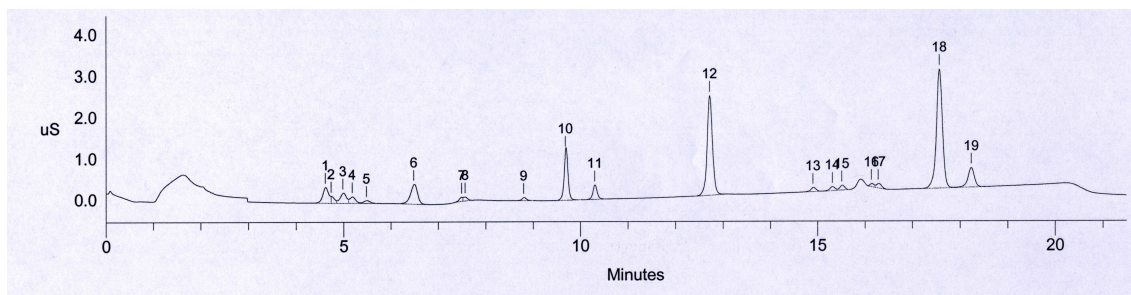


FIGURE B.2 – *Exemple de chromatogramme pour les anions.*

Afin de quantifier la limite de détection pour chaque espèce étudiée, nous avons réalisé deux types de "blanc". Tout d'abord, l'injection d'eau ultra-pure dans le chromatographe nous permet d'évaluer le blanc de chromatographie (21 injections, tableaux B.2 et B.3). De plus des blancs de la méthode de décontamination ont été effectués en décontaminant avec le rabot de la glace constituée d'eau ultra-pure gelée. Le blanc de décontamination reste du même ordre de grandeur que le blanc de chromatographie sauf pour le calcium, le sodium et le formate. Cela signifie que

le rabot de décontamination n'introduit aucune contamination, pour la plupart des composés chimiques.

<b>Cation</b>	<b>Blanc IC</b>	<b>Blanc DC</b>
Sodium	0.6 (1)	1 (0.55)
Ammonium	<0.5 (0.2)	0.51 (0.1)
Potassium	<0.5 (0.4)	0.5 (0.22)
Magnésium	0.18 (0.14)	0.13 (0.03)
Calcium	1.4 (1.2)	2.34 (0.6)

TABLEAU B.2 – *Valeurs moyennes et écart-types (en ppb) des 21 blancs de chromatographie ionique (Blanc IC) et des 7 blancs de décontamination (Blanc DC) réalisés durant ce travail pour les cations mesurés.*

A partir de ces tableaux, nous pouvons estimer la limite de détection pour chaque espèce. Pour les espèces dont les blancs sont détectables, la limite de détection est prise comme égale à deux fois l'écart-type sur le blanc. Par exemple pour l'oxalate, la limite de détection vaut 0.2 ppb. Pour les espèces dont le blanc n'est pas détectable, la limite de détection est estimée comme étant la plus petite concentration encore visible sur la ligne de base du chromatogramme. Les valeurs de la limite de détection sont comparées aux concentrations présentes dans nos échantillons.

Anion	Blanc IC	Blanc DC
Fluor	<0.08 (0.03)	<0.7 (0.1)
Chlore	<0.3 (0.2)	0.55 (0.6)
Sulfate	<1.5 (2.2)	1.8 (0.5)
Nitrate	SD	<0.3 (0.2)
Oxalate	<0.3 (0.12)	0.4 (0.05)
Malonate	SD	SD
Succinate	SD	SD
Glutarate	SD	SD
Malate	SD	SD
Propionate	SD	SD
Glycolate	SD	SD
Glycoxylate	SD	SD
Formate	<0.43 (0.42)	<0.43 (0.4)
Acétate	<0.5	<0.5 (0.05)
Lactate	<0.4 (0.07)	<0.4 (0.2)

TABLEAU B.3 – Valeurs moyennes et écart-types (en ppb) des 21 blancs de chromatographie ionique (Blanc IC) et des 7 blancs de décontamination (Blanc DC) réalisés durant ce travail pour l'ensemble des anions mesurés. L'annotation SD signifie "sous la limite de détection".



## Annexe C

### Evaluation of the parametrized transport of $^{210}\text{Pb}$ in high-altitude European sites

# Evaluation of the parametrized transport of <sup>210</sup>Pb in high-altitude European sites

I. Dombrowski-Etchevers<sup>1</sup>, V.-H. Peuch<sup>1</sup>, B. Josse<sup>1</sup>, and M. Legrand<sup>2</sup>

<sup>1</sup>CNRM/GAME, Météo-France and CNRS URA1357, Toulouse and Grenoble, France

<sup>2</sup>Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement, CNRS, Saint-Martin d'Hères, France

## Abstract.

One important aspect in current climate modelling is to correctly simulate the negative regional aerosols forcings. A first step to address this issue is to evaluate the tropospheric vertical distribution of submicronic aerosol (including sulfate and organic aerosol) in particular in the free troposphere.

<sup>210</sup>Pb is particularly interesting to study the dynamic transport by Chemistry and Transport Models, because it is an excellent passive tracer of atmospheric circulation. Hence, it is a simple representative of atmospheric submicronic aerosol and its transport is well correlated with sulfate aerosol. Indeed, <sup>210</sup>Pb and <sup>222</sup>Rn (its radioactive parent) have been widely used for model verification. We present here pluriannual simulations of <sup>210</sup>Pb made with the multi-scale global to regional model MOCAGE of Météo-France, which allows to investigate resolution effects over Europe and specially anomalies in link with the heat wave episode of summer 2003 and associated increased convection.

Precisely, simulations over Europe over 3 years, 2002 to 2004, are compared with the original dataset gathered in particular over high-altitude sites during the CARBOSOL project. We particularly focus our attention on the vertical unresolved-scale transport parameterisation and analyse the strong seasonality in <sup>210</sup>Pb concentrations (maximum in summer, minimum in winter), which was exceptionnally marked in 2003.

spatial and temporal variabilities in concentrations. Indeed aerosols have a short life time in the atmosphere, typically between some days and some weeks, resulting from the different source and sink terms for each aerosol specie (Charlson et al., 1992). For these reasons, a first step to adress this issue is to evaluate the tropospheric vertical and horizontal distribution of submicronic aerosol (including sulfate and organic aerosol) at sufficiently fine resolutions.

Sulfate aerosol absorbs solar radiation and is a condensation nuclei (Langner et al., 1992). Thus, it has a negative radiative forcings, that counters at the regional to continental scales the positive forcings from other aerosol (black carbon,...) and from greenhouse gases. It is indeed now an important focus in global chemistry-climate models (CCM). However, due to the short lifetime of sulfate aerosol in the atmosphere (Charlson et al., 1992), it is essential to simulate accurately the distribution at the regional to continental scales and in the vertical. Modeling sulfate in a CCM or Chemistry-Transport Model (CTM) is however associated with several uncertainties, from the emissions of gas phase precursors to the chemical reactions and kinetics in both aqueous and gas phase, including also effects linked with the limited horizontal and vertical resolutions that are tractable with current high-performance computational equipment. Eventhough sulfate model evaluation can be directly made using sulfate observation, it is needed to separate the evaluation of the representation of transport (both at resolved and unresolved scales) and wet deposition, processes which strongly impact on sulfate aerosol distributions, and the one of emissions and chemical processes, as the effects can indeed average out.

<sup>210</sup>Pb is a representative of atmospheric submicronic aerosols. Observations of <sup>210</sup>Pb indicate a strong correlation with sulfate aerosol (Hammer et al., 2007), as illustrated for instance on Figure 1 for the Sonnblick altitude, and <sup>210</sup>Pb is an excellent tracer of processes of transport at resolved and sub-grid scales and of wet scavenging (main sink for <sup>210</sup>Pb)

## 1 Introduction

One of the challenges in climate modelling is to correctly simulate the regional aerosols forcings on the Earth radiative budget (Group). One reason for the difficulties in estimating the radiative forcings by aerosols is the important

---

Correspondence to: I. Dombrowski-Etchevers  
(ingrid.etchevers@meteo.fr)



in the atmosphere. Thus, many studies used concentrations of  $^{210}\text{Pb}$  in order to evaluate the processes of scavenging and/or dry deposition ((Balkanski et al., 1993), (Rehfeld and Heimann, 1995)). Some authors ((Lee and Feichter, 1995), (Giannakopoulos et al., 1999)) performed intercomparisons between several schemes of transport in order to validate the representation of transport and wet deposition processes in their CTM or CCM. However, most of these studies have been made with low vertical and horizontal resolutions. Generally, the observational data used are climatologies in remote areas, with few points actually in Europe. In the present study, after evaluating our model at the global scale using this approach, we focus on the evaluation of regional transport in European high-altitude sites using the original CARBOSOL dataset and by refining our model horizontal resolution over the area of interest.

## 2 Model description and evaluation at the global scale

### 2.1 Description of the MOCAGE CTM

MOCAGE (Peuch et al., 1999) (Atmospheric Model of Chemistry on a Large Scale) is the three-dimensional Chemistry and Transport Model of Météo-France. It is an off-line model based on a semi-Lagrangian scheme of advection (Josse et al., 2004). In vertical resolution, the model has 47 levels from the ground to 5 hPa in hybrid (sigma, Pressure) coordinates, making it possible for the vertical levels to be terrain-following near the surface while being isobars in the stratosphere. This vertical resolution makes possible to account for transport and chemical processes from the planetary boundary layer, to the free troposphere stratosphere. MOCAGE is also a multi-scale model, i.e. it is possible to use several two-ways nested domains. In this study, we have used two configurations. The first one (section 2.2) has a global domain with a  $2^\circ$  resolution and a European domain with a  $1^\circ$  resolution. The second configuration used here (section 3.4) has a coarser global domain ( $4^\circ$  horizontal resolution), but a larger and finer European grid at  $0.5^\circ$  resolution. The choice of model configuration and geometry is flexible for the user, depending on application: climate-chemistry (Teyssedre et al., 2007), air quality (Dufour et al., 2004), (Honore et al., 2008), (Hollingsworth et al., 2008), long-range transport of pollutants or chemical data assimilation (Bousserez et al., 2007), (Pradier et al., 2006), (Clark et al., 2007), (Barret et al., 2008).

Atmospheric forcings needed by the CTM (pressure, temperature, horizontal wind and relative humidity) are meteorological analyses from the operation numerical weather prediction suite of Météo-France ARPEGE (Courtier and Geleyn, 1988). One of the characteristics of MOCAGE is its modular concept. It comprises a comprehensive package of optional physical and chemical parameterisations, that can be

chosen by the user. For the present study, only 2 tracers are considered: Radon and Lead.

The emission rate of  $^{222}\text{Rn}$  is a very important input to the simulations. The commonly used emission rate is  $E_o = 1 \text{ atom.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  above non-frozen areas and 0 above the permafrost areas and oceans (Jacob et al., 1997). It is however put into question, specially for high latitudes. We have chosen the approach proposed by (Schery, 2004), maintaining this value for  $E_o$  up to 30N only, but then decreasing it linearly down to  $0.2 \text{ atom.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  at 70N, and nullifying it above 70N. This estimation of (Schery, 2004) is in agreement with observations of (Conen and Roberston, 2002), which showed evidence of a North-South gradient of Radon emissions.

Dry deposition has been chosen to be simply parameterized, following (Guelle et al., 1998): 0 on ice,  $0.012 \text{ cm.s}^{-1}$  on water and  $0.12 \text{ cm.s}^{-1}$  on the ground. Following also (Guelle et al., 1998) and the majority of other similar works, sedimentation has been neglected due to the small size of aerosols carrying  $^{210}\text{Pb}$ .

Convection and the turbulent diffusion are essential sub-grid scale Transport and mixing processes. Indeed, these two small-scale phenomena transport, with the advection of great scale, all chemical species. Moreover, (Preunkert and Wagenbach, 1998) show that the convection can be responsible for the transport of the pollutants from the low layers towards high troposphere, as example on the air on the glacier sites. It is thus of primary importance that these two under-mesh processes of MOCAGE model are correctly parametrised. The parameterisations schemes used for these two phenomena are described in detail and were evaluated by (Josse et al., 2004). Here, their principle is summarized. For the turbulent diffusion, the scheme of Louis (Louis, 1979) was introduced into MOCAGE. The parameterisation of convection used in this study is the mass flux approach of (Bechtold et al., 2001). This scheme is of particular interest for us, as ice and snow are accounted for. Moreover, the washout scheme used (Mari et al., 2000) is implemented directly within the convective scheme. Stratiform rainout uses the parameterization of (Liu et al., 2001), with a modification for below-cloud scavenging. We consider that the washout is done by snowflakes between 233K and 268K and by rain drops for the temperatures higher than 268K.

### 2.2 Evaluation at the global scale

On the global scale, MOCAGE has been evaluated on the basis of two one-year simulation, 2001 and 2002. For every yearly simulation, a spin-up period of 1 month is enough to be on a steady state in the free troposphere, starting from zero-concentrations,  $^{210}\text{Pb}$  coming only from the radioactive decay of  $^{222}\text{Rn}$ .

The following table gives, for every measurement station, the geographic coordinates. Observations were provided by the data base (Preiss et al., 2000), except for Hachijojima,

Okushiri et Chichijima, which were taken from (Feichter et al., 1991).

For every station, simulated concentrations have been linearly interpolated on the horizontal at the exact geographical location of the station, and taken at the lowest level of the model. However, for Izania and Mauna Loa, both situated on relatively small islands, MOCAGE resolution cannot match the high altitude of these points. To be as closer to the reality as possible, the comparison to observations is here made with simulated concentrations at the corresponding pressure level.

At high latitude (figure 2 a), the annual cycle of  $^{210}\text{Pb}$  is well simulated, in particular the wintery maximum. However, the magnitude of the cycle is too low, as already diagnosed by (Rehfeld and Heimann, 1995), (Guelle et al., 1998) or (Giannokopoulos et al., 1999). Numerous factors can explain this behaviour, in particular the crudeness of wet and dry deposition due to ice and snow. At Kap Tobin, the november maximum is not reproduced. However, observations are based on 2-year observations, and maybe not representative as a climatology. The annual intervariability may indeed be high, even in model simulations, as illustrated by the differences between 2001 and 2002 MOCAGE winter concentrations at Point Barrow.

For North America stations, the annual cycle is well reproduced, and mean biases are low. At New York, the model is particularly close to the climatology. However at Beaverton, the behaviour of the model is the same as at high latitude stations: results are correct but the magnitude of the annual cycle is too low. In Asia, the impact of the monsoon, which drives the annual cycle, is very well represented. At Okushiri, results are quite good, whereas at Hachijojima, high values are over-estimated with a factor 2.

The observed annual variations at Bermuda Island are quite low, in relation with the observed precipitations (not shown). Yet, the simulated cycle of precipitations is pronounced, with strong precipitations in summer, which can explain the minimum of simulated  $^{210}\text{Pb}$  concentrations.

Over Europe, annual cycles are well reproduced, with a strong interannual variability at Orsay. At Mace Head, the low magnitude of the cycle is due to the preponderant influence of atlantic air masses, as detailed for radon in (Josse et al., 2004).

At tropical and subtropical latitudes, simulated concentrations are very close to the observations, that emphasizes a good representation of convective rainfall. Only Miami and Guayaquil concentrations are badly simulated. For Guayaquil, the cycle is not inversed, but the summer concentrations are much too high. However, this has not to be linked to rainfall, since at this period of the year, climatological precipitations are extremely low (1mm per month), and slightly over-estimated in the model. The discrepancy between model and observations is rather due to

a bad representation of the mass flux at this particular point. Guayaquil is indeed located down the wind from the Andes, where the relief is particularly uneven. The hydrostatism hypothesis may hence be locally false, and the air mass flux badly represented. For Miami, MOCAGE winter concentrations are too high compared to observations, and the annual cycle magnitude is also too high, especially for 2002. A possible explanation is the influence of local sea breezes that lead to mixing with maritime  $^{210}\text{Pb}$  concentrations, which intra-annual variability is lower. The scale of these breezes is too small to be seen with a resolution of 2 degrees.

Concerning sites in the mid- and high latitudes of the Southern Hemisphere and far from the radon sources (G Von Neumayer, Invercargill and Chatham), the results are correct: ground concentrations are in the good range. However, over Antarctica, the annual cycle is not exactly reproduced, following what has been investigated for radon in (Josse et al., 2004). Closer to the sources, the annual cycle is good, and biases are low. At Norfolk, a strong interannual variability appears in May-June, and 2002 appears farer from the climatology.

To conclude this section, MOCAGE is thus able to reproduce annual cycles and mean concentrations of  $^{210}\text{Pb}$  at the global scale, except for only one station (Guayaquil) where local orography phenomena may prevail and for which the 2 resolution is not well-adapted. The behaviour of the model seems particularly good at tropical latitudes, where the uncertainties on radon emission rate is the lowest.

### 3 Evaluation at the European scale

#### 3.1 The CARBOSOL dataset

As already specified, the goal of  $^{210}\text{Pb}$  simulations was to evaluate the capacity of MOCAGE to transport pollutants from the boundary layer to high troposphere. Indeed, simulations of sulphur cycle, in particular aerosol sulfate, were wanted. In fact,  $^{210}\text{Pb}$  and aerosol sulfate are transported, washed in the same way.

For this work, we could get measures of the CARBOSOL project (Legrand and Puxbaum, 2007). The CARBOSOL project (Present and Retrospective State of Organic versus Inorganic Aerosol over Europe: Implications for Climate, finished in 2005) combined the study of spatial distribution and composition of the present-day carbonaceous aerosol in air and wet deposition in six stations in Europe with the composition trends of climatically relevant carbonaceous material in Alpine ice cores spanning pre-industrial period. The measuring sites were instrumented in order to collect aerosols in areas geographically and climatologically different. Their detailed description has done by (Pio et al., 2007) and (Hammer et al., 2007). In our study, we did not use

Azores data as we decided to focus on main land Europe, with a special focus on altitude sites. So, we had only five stations of measurements for our comparison ; they are described in table 2.

For these stations, the filters were changed in general once a week. Their analysis by the various European partners of CARBOSOL project made possible to obtain data sets of the organic, mineral aerosols (sulfate in particular), but also  $^{210}\text{Pb}$  (Hammer et al., 2007).

### 3.2 Comparison of $^{210}\text{Pb}$ simulations and observations in altitude sites

Altitude sites provide very interesting insight on background concentrations as they are generally not under the direct influence of emission sources. (Marengo et al., 1994) have for instance use historical data at several sites to derive decadal trends in tropospheric ozone over Europe. However, comparing the results of numerical model in such montaneous and altitude sites is a challenge as, firstly, the horizontal resolution of models generally do not allow for an accurate representation of the terrain (for instance, with our 1 domain, the Alps culminate at approximately 2500m while the Sonnblick site is at 3100m, as described in 2) and, secondly, dynamic processes in or near the orography cannot be accounted for with the non-hydrostatic formulation that is generally used in large-scale models. Also, non-hydrostatic models that can account well of such processes (Bougeault et al., 2001) cannot be run over long periods of time (several years), which are needed to study interannual variability and trends.

An objective of our work was to investigate  $^{210}\text{Pb}$  simulations in the altitude sites of CARBOSOL. The zoom option of MOCAGE has been used to compare resolution effects both direct and indirect (through application of parameterisation at increased resolution, that better accomodates gradients,...).

So, we compared the observed data with the model results at the level of the average pressure of the mountain station, in free atmosphere. This choice implies that there is little or not dry deposit of aerosols, hypothesis confirmed by Legrand (personal communication): the part of Europe that we study is not a dry area, such as Antarctic. It rains regularly, during all the seasons. So, the dry deposit is insignificant by comparison with the scavenging.

### 3.3 Simulations of 2002, 2003 and 2004

Simulations were made with the three domain configuration describe in section 2.1.

Firstly, we calculated the annual average and compared with measurements of (Hammer et al., 2007) (see table 3). The annual averages simulated by MOCAGE are very close to the observed ones. This result confirms the validity of the latitudinal gradient for the Radon emissions that we use in

MOCAGE. The model provides a realistic representation of the Lead quantities in atmosphere at a yearly timestep.

The annual cycle is well represented for sites in plains and the simulated data are generally in close agreement with measurements (see 4. A systematic bias (slightly too high values in winter and slightly too low values in summer) is however observed indicating that the model presents a somewhat reduced amplitude for the annual cycle. This is presented in 4, obtained by averaging the weekly values of (Hammer et al., 2007). In winter, the overestimations of the  $^{210}\text{Pb}$  concentrations is probably due to overestimated Radon emissions. Indeed, the emissions climatology does not take into account the occurrence of frozen soil, which dramatically reduces the Radon emission amounts. Thus, the input data used by MOCAGE for wintery Radon emissions are probably too high. In summer, the model underestimates the Lead concentration, especially for high altitude sites. One error source could be a poor simulation of convection by MOCAGE : the convection process is probably too weak (the Lead transport from low layers of the atmosphere to high troposphere is underestimated) and/or too precipitant (too much simulated convective precipitation washout).

At a finer time scale, the annual evolution (simulated and measured) of the contents of  $^{210}\text{Pb}$  is presented for each CARBOSOL station on figure 4. The results are plotted using the time steps of observed data set (about one week).

For Aveiro station, MOCAGE well reproduces the strong variability of the  $^{210}\text{Pb}$  concentrations. Aveiro is located on the Portuguese coast, so the prevailing winds are the local breezes of ground and sea. For the second station of low altitude, K-puzta, in Hungarian plain, the presence of the anticyclone of Siberia implies a stagnation of the aerosols in boundary layer, during the winter. This phenomenon is well reproduced by the model. It is in phase with strong  $^{210}\text{Pb}$  concentrations of measurements. Quiet the reverse, it seems to underestimate the summer concentrations of 2003.

The analyze of the results obtained for the 3 stations of middle and high altitude show that the 3 annual cycles are well reproduced. However, a clear specificity appears for the summer 2003 with a marked underestimation of our simulation. In the station of the Austrian Alps, Sonnblick, there is also a factor 2 between observations and simulations. This is of strong interest since the summer of 2003 was characterized by an exceptional heat wave across Europe and particularly in France (Levinson and Waple, 2004). The heat wave had consequences on the  $^{210}\text{Pb}$  distribution, which the model apparently cannot capture as well for this year as for 2002 or 2004. Yet the simulated concentrations correctly increase during winter and spring 2003. But, for the end of May 2003 to the beginning of September 2003, they are abnormally low in comparison with observations.

### 3.4 Spring and summer 2003

#### 3.4.1 Meteorological conditions during spring and summer 2003

We have chosen meteorological conditions (see the geopotential at 500hPa figure 4) for four specific days during spring and summer 2003. In April, the weather was nice : temperatures increased as and when the month went off and the maxima were around 30°C. The precipitations were lower than World Meteorological Organisation monthly normals. The first days of May were warmer than the WMO monthly normals for the minimal and maximal temperatures, in all European countries. The weather was slightly thundery but dry. It became wet, more thundery with temperatures closed to WMO monthly normals starting from middle of May. This was due to the way of several disturbances.

At beginning of June, temperatures increased especially close to the Alps. It was particularly true for maximal temperatures. Only Scandinavia was not concerned. The precipitations were more rare and mainly thundery. The larger part of Europe was under influence of barometric swamp. The Atlantic depressions were rejected toward Northern Europe. The weather was unstable and thundery until middle of June. After, a high geopotential settled over the Azores. His ridge influenced the Western Europe.

In July, temperatures were close to WMO monthly normals. Precipitations were mainly thundery showers. In the first two weeks of August, a heat wave struck most of European countries (Levinson and Waple, 2004), except in the North (Scandinavia) and in the South (Greece and Romania). The deviations from WMO monthly normals reached 4°C. At 500hPa, a ridge spread from Gibraltar to the Netherland (Bessemoulin and Bourdette, 2005). The air mass was stable and the large scale convection was inhibited. But, close to the relief, daily thunderstorms occurred : they were generally dry, but, sometimes, violent with hailstorms. The 13<sup>th</sup> of August, seven paragliding pilots took off from Chamonix (elevation 1000m) and succeeded in landing on the Mont-Blanc top (4807m). So, there were huge ascending currents close to the mountains.

#### 3.4.2 <sup>210</sup>Pb concentrations

We have studied the low modelled concentrations during spring and summer 2003 in the mountain stations. After, the study of meteorological situation made us consider four different days : a heat and dry day of spring (the 3<sup>rd</sup> of May), the 22<sup>nd</sup> of May during a convective and precipitations period, the 9<sup>th</sup> of June with high temperatures, thunder but few precipitations and a day during the second part of the heat wave of summer 2003 (4<sup>th</sup> of August). The modelled <sup>210</sup>Pb concentrations at 700hPa (pressure level close to Sonnblick's average pressure) are traced on the figure 4.

In order to investigate the sensitivity of simulations to the horizontal resolution of the CTM, we have run MOCAGE with another configuration (see section 2.1), that has a better resolution over Europe (0.5 instead of 1). <sup>210</sup>Pb concentrations obtained with this second configuration are also plotted on the 700hPa isobar on the figure 4.

The simulated concentrations are similar for the both resolutions for the 3<sup>rd</sup> and the 22<sup>nd</sup> of May 2003. As mentioned in section 3.2, <sup>210</sup>Pb concentrations were indeed satisfactory for the five sites and for these two days. At variance, <sup>210</sup>Pb concentrations at 700hPa are significantly higher with the 0.5° resolution than with the 1° resolution for the other days (9<sup>th</sup> of June, 4<sup>th</sup> of August). In some places, the difference between the two simulations reaches fifty%. As a result, the increase in model horizontal resolution brings an improvement for modelling high altitude <sup>210</sup>Pb levels during the heat wave.

The simulated concentrations for the both resolutions, 0.5° and 1°, are compared with the observed ones (for the 5 validation sites, see section 3.1) for the spring and summer 2003 (figure 4). Just before the convective and rainy period at the beginning of May 2003, MOCAGE was very close to the observations for the two configurations. From 12<sup>th</sup> to 26<sup>th</sup> of May, the scavenging was high because there was convective and thundery precipitations. So the concentrations in observations and in the model were low.

Then, at the beginning of June, the weather became heat and stand thundery. The observed <sup>210</sup>Pb concentrations increased both in mountainous sites and in plain sites. Quite the opposite, the concentrations simulated by MOCAGE stand low in spite of this weather change, whatever the resolution (0.5° or 1°). The atmospheric forcing might be discorded with the reality. Aveiro is an exception, probably because its location (not in altitude). After the middle of June, the high geopotential over Western Europe strongly limited precipitation and washout. The simulated concentrations increased only for the 0.5° resolution and were close to observations during July. However, beginning of August, during the heat wave, the simulated high concentrations of <sup>210</sup>Pb were in phase with the maxima of pressure, but they were lower than observed concentrations. All the same, one notices that the 0.5° resolution results are higher than the 1° resolution's. Consequently, the resolution increase permitted better simulate the local convection.

## 4 Conclusions

Previous studies of aerosol concern the global scale. In order to study the aerosol effects at regional scale, it is necessary to use a higher resolution model. This is why the MOCAGE model is used in this study to simulate aerosol concentrations over Europe. Here, we focus on the model ability to transport elements without chemical interactions with atmosphere, like

for instance  $^{210}\text{Pb}$ . Indeed,  $^{210}\text{Pb}$  is particularly interesting because its transport is well correlated with sulfate one.

At first step, the ability of model to simulate the  $^{210}\text{Pb}$  concentration has been checked at global scale for years 2001 and 2002 and validated by comparison with climatological observations from 32 sites all over the world. Then, two simulations of the Europe domain have been done with the nested version of MOCAGE, at two different resolutions ( $0.5^\circ$  or  $1^\circ$ ). The  $^{210}\text{Pb}$  concentrations have been compared with the observations from 5 sites located at various elevation (from sea level to 3100 m). As the relief elevation in MOCAGE are under the real ones, the validation method is to compare surface observed data with simulated data at the same elevation in free atmosphere. This method is relevant because dry deposit over Europe can be neglected (Legrand, personal communication). At a weekly time step, results have a good quality for the years 2002 to 2004. A particular attention was paid to the summer 2003, because the results are not so good during the heat wave which stroke Europe. It is shown that the concentrations were generally underestimated by the model, especially for the high altitude sites. It is probably because convection (which transports aerosol from low troposphere to high troposphere) is underestimated by MOCAGE. The convection, which is parametrised as a sub-grid process, probably does not fit the exceptionally intense convection of the summer 2003. The simulation with the higher resolution ( $0.5^\circ$ ) brings significant improvement during the heat wave, by increasing the  $^{210}\text{Pb}$  concentrations. Except for the summer 2003, the  $^{210}\text{Pb}$  concentrations simulated by MOCAGE are in good agreement with observations. They show the ability of the model to transport the aerosol over Europe and to capture the temporal and spatial variability of aerosol concentration at high altitude.

The next step is to implement a sulphur chemistry module ((Pham et al., 1995), (Boucher et al., 2002)) in MOCAGE, in complement to the comprehensive ozone and precursors chemistry already taken into account (118 species of group of species). Simulations of the concentrations of sulfate aerosols will be done and compared with EMEP and CARBOSOL data for the same three years (2002, 2003 and 2004) in the light of the present study.

**Acknowledgements.** We thank the CARBOSOL project which provided us observed data and particularly Dr Wagenbach for  $^{210}\text{Pb}$  data.

## References

- Balkanski, Y.J., Jacob, D.J., Gardner, G.M., Graustein, W.C., and Turekian, K.K.: Transport and residence times of tropospheric aerosols as inferred from a global three-dimensional simulation of  $^{210}\text{Pb}$ , *Journal of Geophysical Research*, 98, (D11), 20,573–20,586, 1993.
- Barret, B., Ricaud, P., Mari, C., Attie, J.-L., Bousseres, N., Josse, B., Flochmoen, E. L., Livesey, N.J., Massart, S., Peuch, V.-H., Piacentini, A., Sauvage, B., Thouret, V., and Cammas, J.-P.: Transport pathways of CO in the African upper troposphere during the monsoon season : a study based upon the assimilation of spaceborne observations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 3231–3246, 2008.
- Bechtold, P., Bazile, E., Guichard, F., Mascart, P., and Richard, E.: A mass flux convection scheme for regional and global models, *Quarterly Journal of Royal Meteorological Society*, 2001.
- Bessemoulin, P. and Bourdette, N.: La canicule de l'été 2003 en France et en Europe, *La Météorologie*, 2005.
- Boucher, O., Pham, M., and Venkataraman, C.: Simulation of the atmospheric sulfur cycle in the Laboratoire de Météorologie Dynamique General Circulation Model. Model description, model evaluation, and global and European budgets., *Note scientifique de l'IPSL*, 2002.
- Bougeault, P., Binder, P., Buzzi, A., Dirks, R., Houze, R., Kuettner, J., Smith, R. B., Steinacker, R., and Volkert, H.: The MAP Special Observing Period, *Bulletin of American Meteorological Society*, 82, 433–462, 2001.
- Bousseres, N., Attie, J.-L., Peuch, V.-H., Michou, M., Pfister, G., D. Edwards, Avery, M., Sachse, G., Browell, E., and Ferrare, E.: Evaluation of MOCAGE chemistry and transport model during the ICARTT/ITOP experiment, *Journal of Geophysical Research*, 112, D120S42, 2007.
- Charlson, R.J., Schwartz, S.E., Hales, J.M., and J.A. Coakley, R.D. C., Hansen, J.E., and Hofmann, D.J.: Climate Forcings by Anthropogenic Aerosols, *Science*, 255, 423–430, 1992.
- Clark, H.L., Cathala, M.-L., Teyssedre, H., Cammas, J.-P., and Peuch, V.-H.: Cross-tropopause fluxes of ozone using assimilation of MOZAIC observations in a global CTM, *Tellus*, 59(B), 39–49, 2007.
- Conen, F. and Roberston, L.B.: Latitudinal distribution of radon-22 flux from continents., *Tellus*, 54B, 127–133, 2002.
- Courtier, P. and Geleyn, J.-F.: A global numerical weather prediction model with variable resolution: Application to shallow-water equations, *Quarterly Journal of Royal Meteorological Society*, 114, 1988.
- Dufour, A., Amodei, M., Ancellet, G., and Peuch, V.-H.: Observed and modelled "chemical weather" during ESCOMPTE, *Atmospheric Research*, 74(1-4), 161–189, 2004.
- Feichter, J., Brost, R.A., and Heimann, M.: Three-dimensional modeling of the concentrations and deposition of  $^{210}\text{Pb}$  aerosols, *Journal of Geophysical Research*, 96, D12, 2849–2866, 1991.
- Giannokopoulos, G., Chipperfield, M. P., Law, K. S., and Pyle, J. A.: Validation and intercomparison of wet and dry deposition schemes using  $^{210}\text{Pb}$  in a global three-dimensional off-line chemical transport model, *Journal of Geophysical Research*, 104, D19, 23,761–23,784, 1999.
- Group, I. W.: .
- Guelle, W., Balkanski, Y.J., Schulz, M., Dulac, F., and Monfray, P.: Wet deposition in a global size-dependent aerosol transport model. Comparison of a 1 year  $^{210}\text{Pb}$  simulation with ground measurements., *Journal of Geophysical Research*, 103, D10, 11,429–11,445, 1998.
- Hammer, S., Wagenbach, D., Preunkert, S., Pio, C., Schlosser, C., and Meinhardt, F.: Lead-210 observations within CARBOSOL: A diagnostic tool for assessing the spatiotemporal variability of related chemical aerosol species?, *Journal of Geophysical Research*, 112, D23S03, 2007.
- Hollingsworth, A., Engelen, R. J., Textor, C., Benedetti, A.,

- Boucher, O., Chevallier, F., Dethof, A., Elbern, H., Eskes, H., Flemming, J., Granier, C., Morcrette, J. J., Rayner, P., Peuch, V.-H., Rouil, L., Schultz, M., and Simmons, A.: The Global Earth-system Monitoring using Satellite and in-situ data (GEMS) Project : Towards a monitoring and forecasting system for atmospheric composition, *Bulletin of American Meteorological Society*, in press, 2008.
- Honore, C., Rouil, L., Vautard, R., Beekmann, M., Bessagnet, Malherbe, L., Meleux, F., Dufour, A., Elichegaray, C., Flaud, J.-M., Menut, L., Martin, D., Peuch, V.-H., Peuch, A., and Poisson, N.: Predictability of regional air quality in Europe : the assessment of three years of operational forecast and analyses over France, *Journal of Geophysical Research*, 113, D04 301, 2008.
- Jacob, D., Prather, M. J., Rasch, P. J., Shia, R. L., Balkanski, Y. J., Beagley, S. R., Bergmann, D. J., Blackshear, W. T., Brown, M., Chiba, M., deGrandpre, M. P., C. J., Dignon, J. E., Feichter, J., Genthon, C., Grose, W. L., Kasibhatla, P. S., Kohler, I., Kriz, M. A., Law, K., Penner, J. E., Ramonet, M., Reeves, C. E., Rotman, D. A., Stockwell, D. Z., VanVelthoven, P. F. J., Verver, G., Wild, O., Yang, H., and Zimmermann, P.: Evaluation and intercomparison of global atmospheric transport models using Rn-222 and other short-lived tracers., *Journal of Geophysical Research*, 102(D5), 5953–5970, 1997.
- Josse, B., Simon, P., and Peuch, V.-H.: Radon Global Simulations with the multiscale Chemistry and Transport Model MOCAGE., *Tellus*, pp. 491–497, 2004.
- Langner, J., Rodhe, H., Crutzen, P., and Zimmermann, P.: Anthropogenic influence on the distribution of tropospheric sulphate aerosol, *Nature*, 359, doi:10.1038/359712a0, 1992.
- Lee, H. N. and Feichter, J.: An intercomparison of wet precipitation scavenging schemes and the emission rates of  $^{222}\text{Rn}$  for the simulation of global transport and deposition of  $^{210}\text{Pb}$ , *Journal of Geophysical Research*, 100, D12, 23,253–23,270, 1995.
- Legrand, M. and Puxbaum, H.: Introduction of the CARBOSOL project: Present and retrospective state of organic versus inorganic aerosol over Europe, *Journal of Geophysical Research*, D23S01, 2007.
- Levinson, D. H. and Waple, A. M.: State of climate in 2003, *Bulletin of American Meteorological Society*, 85, issue 6, s1–s72, 2004.
- Liu, H., Jacob, D. J., Bey, I., and Yantosca, R. M.: Constraints from  $^{210}\text{Pb}$  and  $^7\text{Be}$  on wet deposition and transport in a global three-dimensional chemical tracer model driven by assimilated meteorological fields, *Journal of Geophysical Research*, 106, D11, 12,109–12,128, 2001.
- Louis, J.-F.: A parametric model of vertical eddy-fluxes in the atmosphere, *Boudary-Layer Meteorology*, 17, 187–202, 1979.
- Marenco, A., Ndlele, H. G. P., and Pags, J.-P.: Evidence of a long-term increase in tropospheric ozone from Pic du Midi data series. consequences : Positive radiative forcing, *Journal of Geophysical Research*, 99, D8, 16 617–16 632, 1994.
- Mari, C., Jacob, D. J., and Betchold, P.: Transport and scavenging of soluble gases in a deep convective cloud, *Journal of Geophysical Research*, 105, D17, 22,255–22,267, 2000.
- Peuch, V.-H., Amodei, M., Barthet, T., Cathala, M.-L., Josse, B., Michou, M., and Simon, P.: MOCAGE : MOdèle de Chimie A Grande Echelle, in: *Ateliers de Modélisation de l'Atmosphère*, edited by Météo-France, vol. 48, pp. 662–689, CNRM/GAME, Toulouse, 1999.
- Pham, M., Muller, J.-F., Brasseur, G., Granier, C., and Megie, G.: A tree-dimensional study of the tropospheric sulfur cycle, *Journal of Geophysical Research*, 100, 26 061–26 092, 1995.
- Pio, C., Legrand, M., Oliveira, T., Afonso, J., Santos, C., Caseiro, A., Fialho, P., Barata, F., Puxbaum, H., Sanchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Gelencsr, A., Preunkert, S., and Schock, M.: Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at non-urban areas on a West-East transect across Europe, *Journal of Geophysical Research*, 112, D23S02, 2007.
- Pradier, S., Attie, J.-L., Chong, M., Escobar, J., Peuch, V.-H., Lamarque, J.-F., Khattatov, B., and Edwards, D.: Evaluation of 2001 springtime CO transport over West Africa using MOPITT CO measurements assimilated in a global chemistry transport model, *Tellus*, 58B, 163–176, 2006.
- Preiss, N., Mélières, M.-A., and Pourchet, M.: Data base on lead-210 concentrations in surface air, lead-210 atmospheric deposition and water-sediment flux., Available on Webserver, <http://www-igge.ujf-grenoble.fr/equipe/glaciers/DonnesDisp/data/fluatm.html>, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, St Martin d'Hères., 2000.
- Preunkert, S. and Wagenbach, D.: An automatic recorder for air/firm transfer studies of chemical aerosol species at remote glacier sites, *Atmospheric Environment*, 32, 4021–4030, 1998.
- Rehfeld, S. and Heimann, M.: Three-dimensional atmospheric transport simulation of the radioactive tracers  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^7\text{Be}$ ,  $^{10}\text{Be}$  and  $^{90}\text{Sr}$ , *Journal of Geophysical Research*, 100, D12, 26,141–26,161, 1995.
- Schery, S. D.: Progress on global  $^{222}\text{Rn}$  flux maps and recommendations for future search., in: 1st National expert meeting on sources and measurements of natural radionuclides applied to climate and air quality studies. Rapport WMO/GAW n°155, 2004.
- Teyssedre, H., Michou, M., Clark, H. L., Josse, B., Karcher, F., Olivier, D., Peuch, V.-H., Saint-Martin, D., Cariolle, D., Attie, J.-L., Nedelec, P., Ricaud, P., Thouret, V., van der A., R. J., Volz-Thomas, A., and Cheroux, F.: A new tropospheric and stratospheric Chemistry and Transport Model MOCAGE-Climat for multi-year studies: evaluation of the present-day climatology and sensitivity to surface processes, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 5815–5860, 2007.



Number	Name	Latitude	Longitude	Altitude (m)
1	THULE	76.31	-68.46	259
2	BARROW	71.10	-156.30	4
3	KAP TOBIN	70.25	-21.59	22
4	DYE3	65.00	-43.00	2480
5	MOOSONEE	51.16	-80.30	429
6	HELENA	46.36	-112.	1187
7	REXBURG	43.48	-111.50	1502
8	NEWYORK	40.44	-74.00	56
9	BARBADOS	13.10	-59.50	0
10	BERMUDA	32.40	-64.70	0
11	IZANIA	28.18	-16.30	2400
12	MACE HEAD	53.19	-9.53	0
13	MAUNA LOA	19.28	-155.36	3401
14	MIDWAY	28.20	-177.40	10
15	OAHU	21.50	-157.90	1000
16	ENEWETAK	11.00	162.00	0
17	NORFOLK	-29.20	167.57	10
18	CAPE GRIM	-40.40	144.41	0
19	CHATHAM	-44.0	-176.60	100
20	INVERCARGILL	-46.25	168.20	10
21	GVON NEUMAYER	-70.39	-8.15	10
22	SOUTH POLE	-90.00	0.00	2800
23	MIAMI	25.49	-80.17	4
24	GUAYAQUIL	-2.10	-79.52	7
25	TUTUILA	-14.15	-170.34	77
26	SANTIAGO	-33.28	-70.42	520
27	BEAVERTON	45.32	-122.53	10
28	OKUSHIRI	41.00	139.00	
29	HACHIJOJIMA	33.10	139.80	
30	PERTH	-31.55	115.58	0
31	ORSAY	40.80	2.18	50

**Table 1.** Name and the geographic coordinates of measurements stations

Name	Real Altitude	Altitude in MOCAGE
Aveiro, Portuguese coast	2.5	189
K-pusztá, Hungary plain	125	104
Puy de Dôme, Massif Central	1450	844
Schauinsland, Black Forest	1205	533
Sonnblick, Austrian Alps	3106	1692

**Table 2.** Name, altitude (m), for stations of the CARBOSOL project

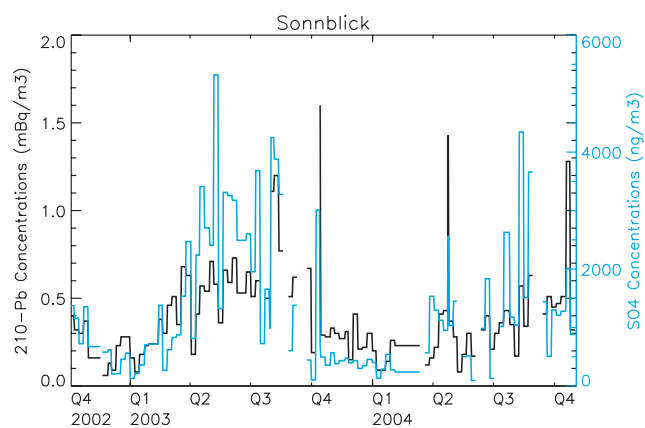


Name	simulated annual mean	measured annual mean
Aveiro	0.60	0.53
K-pusztá	0.91	0.80
Puy de Dôme	0.43	0.36
Schauinsland	0.68	0.54
Sonnblick	0.35	0.41

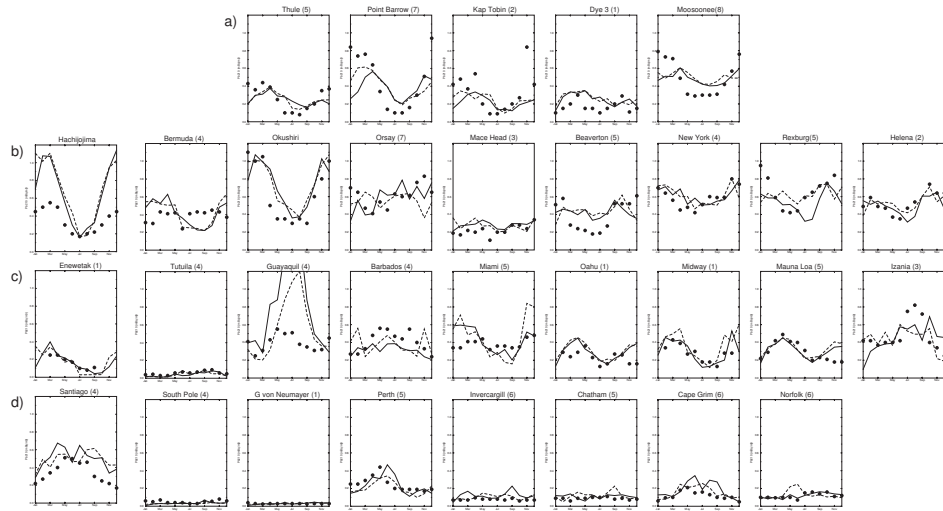
**Table 3.** annual mean simulated and measured by ((Hammer et al., 2007)) for stations of the CARBOSOL project

Name	winter	spring	summer	autumn
Aveiro	0.80 (0.50)	0.60 (0.48)	0.39 (0.53)	0.60 (0.60)
K-puszt	1.27 (0.84)	0.96 (0.69)	0.49 (0.79)	1.10 (0.77)
Puy de Dôme	0.44 (0.18)	0.52 (0.38)	0.36 (0.52)	0.43(0.37)
Schauinsland	0.84 (0.36)	0.73 (0.51)	0.45 (0.70)	0.73 (0.64)
Sonnblick	0.31 (0.22)	0.47 (0.39)	0.29 (0.57)	0.33 (0.38)

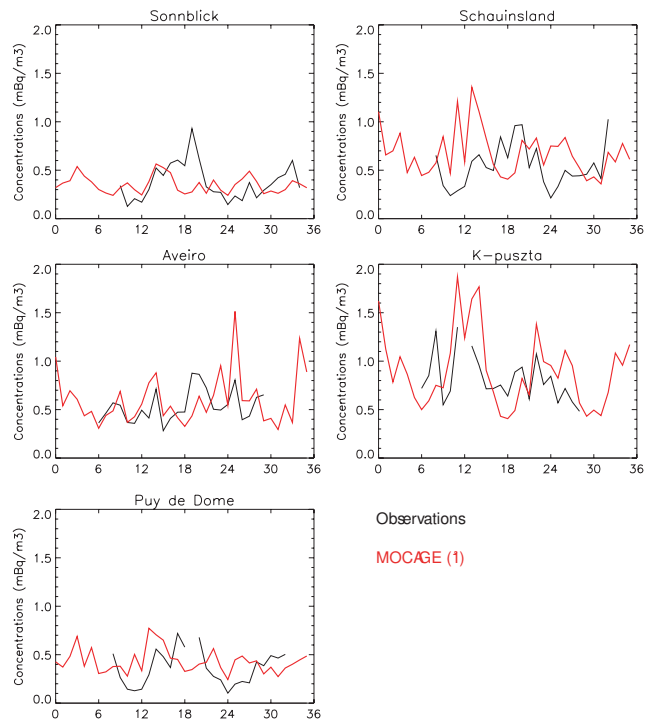
**Table 4.** simulated average and mesured average by ((Hammer et al., 2007)) for stations of the CARBOSOL project



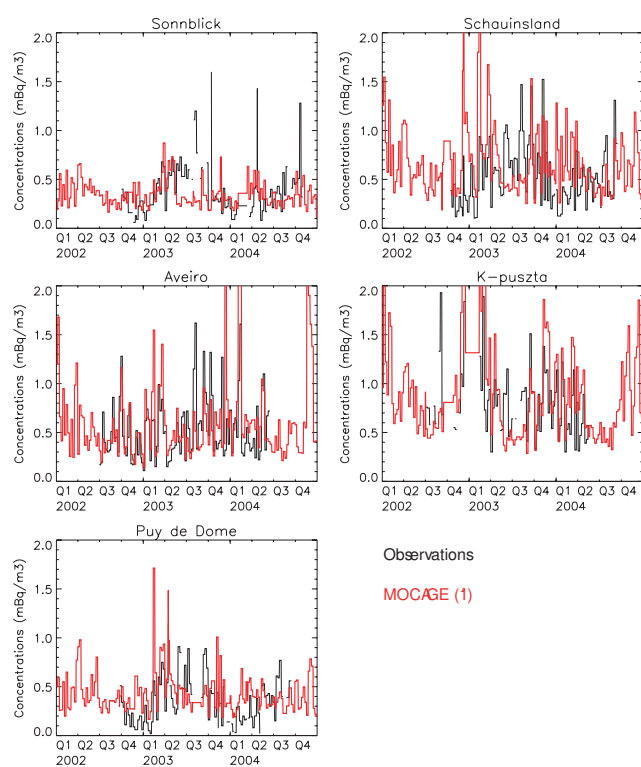
**Fig. 1.** Observations of  $^{210}\text{Pb}$  and  $\text{SO}_4$  at Sonnblick during the period October 2002 to September 2004 (CARBOSOL project).



**Fig. 2.** Monthly mean concentrations of  $^{210}\text{Pb}$  as simulated by MOCAGE in 2001 (solid line) and 2002 (dashed line), compared to climate-logical observations (squares), for 31 stations.



**Fig. 3.**  $^{210}\text{Pb}$  concentrations : measures in black, simulations at  $1^\circ$  resolution (in red)



**Fig. 4.**  $^{210}\text{Pb}$  concentrations : measures in black, simulations at  $1^\circ$  resolution (in red)

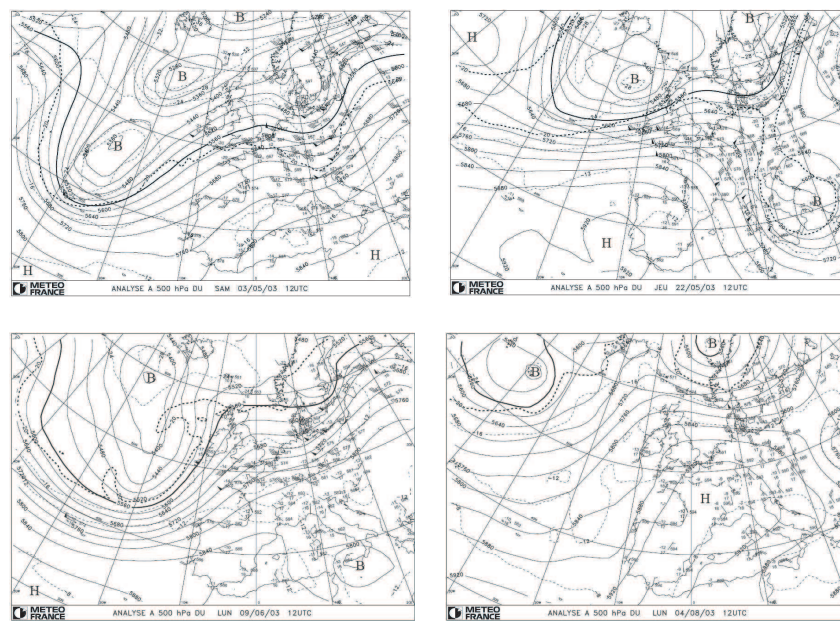


Fig. 5. Geopotential (mgp) at 500hPa above Europe

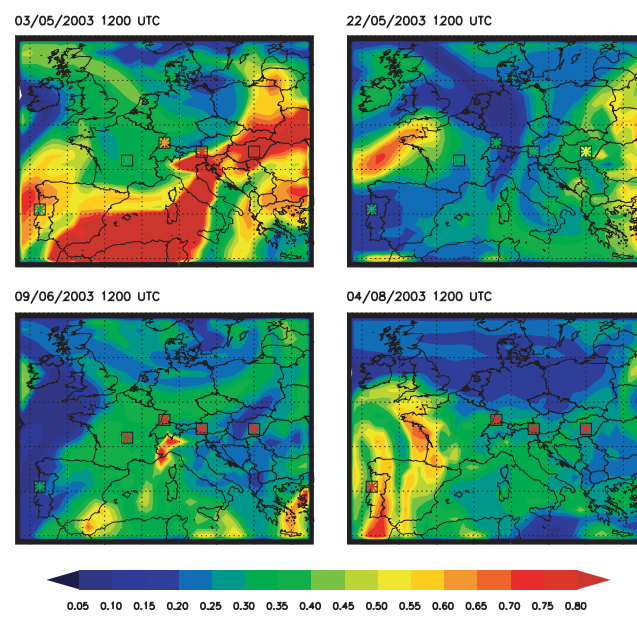


Fig. 6.  $^{210}\text{Pb}$  concentrations (mBq/m<sup>3</sup>) at 700hPa above Europe simulated by MOCAGE at the 1° resolution.



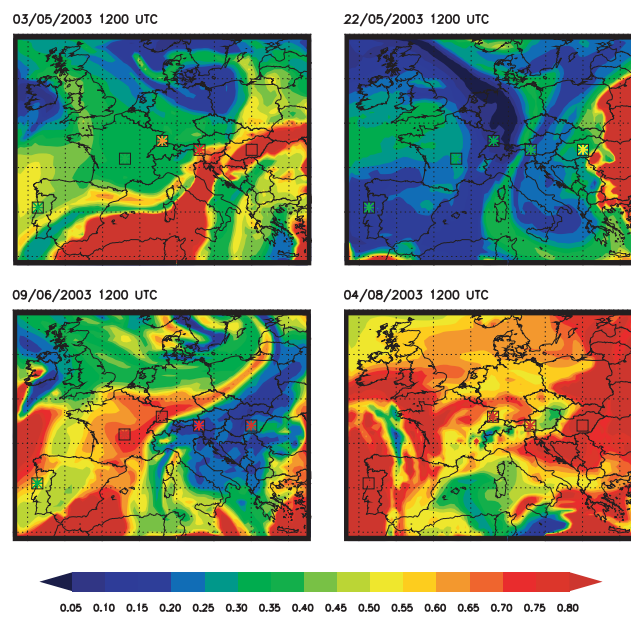
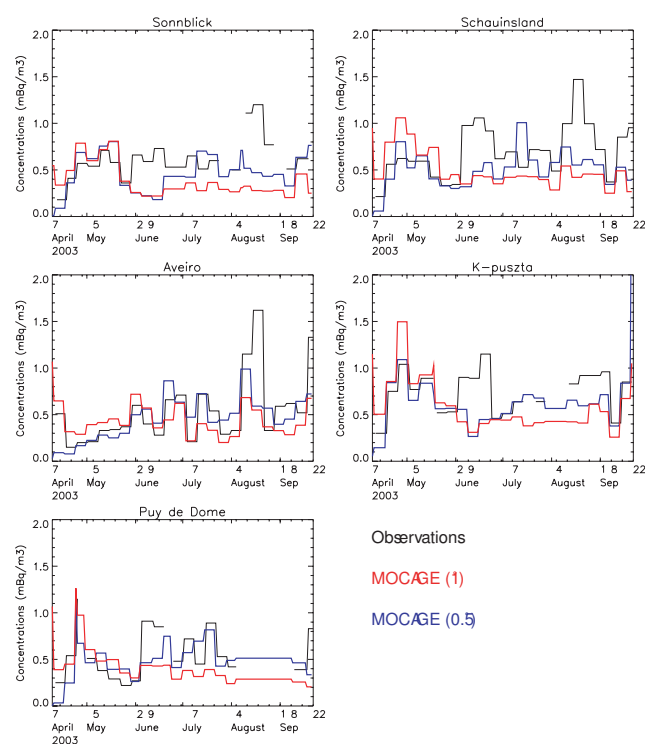


Fig. 7.  $^{210}\text{Pb}$  concentrations (mBq/m<sup>3</sup>) at 700hPa above Europe simulated by MOCAGE at the 0.5° resolution.



**Fig. 8.**  $^{210}\text{Pb}$  concentrations : measures in black, simulations at 1° resolution (in red), 0.5° resolution (in blue)

## Annexe D

Major 20th century changes of  
carbonaceous aerosol components  
(EC, WinOC, DOC, HULIS,  
carboxylic acids, and cellulose)  
derived from Alpine ice cores



## Major 20th century changes of carbonaceous aerosol components (EC, WinOC, DOC, HULIS, carboxylic acids, and cellulose) derived from Alpine ice cores

M. Legrand,<sup>1</sup> S. Preunkert,<sup>1</sup> M. Schock,<sup>2</sup> M. Cerqueira,<sup>3</sup> A. Kasper-Giebl,<sup>4</sup> J. Afonso,<sup>3</sup> C. Pio,<sup>3</sup> A. Gelencsér,<sup>5</sup> and I. Dombrowski-Etchevers<sup>1,6</sup>

Received 28 September 2006; revised 26 January 2007; accepted 26 April 2007; published 22 August 2007.

[1] An extended array of carbonaceous species including elemental carbon (EC), water insoluble organic carbon (WinOC) as well as dissolved organic carbon (DOC), humic-like substances (HULIS), and single organic compounds like carboxylic acids, levoglucosan, and cellulose was investigated for the first time in Alpine snow deposits. These investigations were done on selected discrete ice cores sections extracted from Mount Rosa and Mount Blanc glaciers covering the 20th century and extending back to previous centuries. Here we focus on major changes in summer ice layers. Among carbonaceous components, EC reveals an outstanding increase with a sharp summer increase after World War II. This result is discussed against available past EC emission inventories in Europe which are thought to be mainly driven by emissions from road transport and residential sector. The long-term trend of organic carbon (OC) aerosol preserved in ice, WinOC as well as water soluble organic carbon (WSOC), was successfully reconstructed using the suitable array of organic compounds we investigated in this study. It is shown that the level of OC preserved in ice has increased by a factor of 2 after 1950 likely as a result of the enhancement of the oxidative capacity of the atmosphere over the last decades producing more secondary organic atmospheric aerosol from biogenic gaseous precursors.

**Citation:** Legrand, M., S. Preunkert, M. Schock, M. Cerqueira, A. Kasper-Giebl, J. Afonso, C. Pio, A. Gelencsér, and I. Dombrowski-Etchevers (2007), Major 20th century changes of carbonaceous aerosol components (EC, WinOC, DOC, HULIS, carboxylic acids, and cellulose) derived from Alpine ice cores, *J. Geophys. Res.*, 112, D23S11, doi:10.1029/2006JD008080.

### 1. Introduction

[2] It is now well recognized that the present (and future) climate change is not only related to change of long-lived greenhouse gases but through complex processes also to aerosols, particularly on regional scales. A recent study has suggested that aerosols may have weakened the rate of the global warming during the last century [Andreae *et al.*, 2005].

[3] Until now, most efforts dedicated to the aerosol/climate coupling were focused on sulfate aerosol for which source apportionment (natural versus anthropogenic) has

been established and past anthropogenic emission inventories exist. Although the carbonaceous matter seems to be a major constituent of present-day fine continental aerosol, there are still major gaps with respect to its sources as well as its climate forcing effects. For instance, the relative contributions of natural against anthropogenic (fossil fuel combustion, biosphere) sources are not well known even for the present-day atmosphere. On the basis of EC emission inventories, model simulations either overestimate [Liousse *et al.*, 1996; Cooke and Wilson, 1996] or underestimate [Dentener *et al.*, 2006] present-day atmospheric EC concentrations, depending on assumptions made on emission factors in the inventories. Even more uncertain are estimates of historical changes in EC emissions due to large changes of past emission factors [Novakov *et al.*, 2003]. The situation is worst for OC since its atmospheric budget is at many places dominated by secondary productions from biogenic precursors [Tsigradis and Kanakidou, 2003] for which recent reviews have highlighted the complexity of involved formation mechanisms [Donahue *et al.*, 2005; Fuzzi *et al.*, 2006]. The degree to which the fragile equilibrium of our atmosphere has been disturbed thus remains very poorly understood. The reconstruction of the changing atmospheric aerosol load and composition from the present polluted atmosphere back to the preindustrial era and an

<sup>1</sup>Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, Centre National de la Recherche Scientifique, Saint Martin d'Hères, France.

<sup>2</sup>Institut für Umweltphysik, Ruprecht Karls-Universität Heidelberg, Heidelberg, Germany.

<sup>3</sup>Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.

<sup>4</sup>Institut für Chemical Technologies and Analytics, Vienna University of Technology, Vienna, Austria.

<sup>5</sup>Air Chemistry Group of the Hungarian Academy of Sciences, University of Pannonia, Veszprém, Hungary.

<sup>6</sup>Now at Centre National de Recherches Météorologiques, Météo-France, Toulouse, France.

**Table 1.** Summary of Subsampling Carried Out on Alpine Firn and Ice Cores From Col du Dôme (CDD) and Colle Gnifetti (CG)<sup>a</sup>

Ice Core Material	Time Period	Number of Samples	Fraction of the Time Period Covered by Subsampling	Remarks
<i>Summer</i>				
CDD firn	1989–1991	2	13%	firn
CDD ice	1970–1976	9	50%	ice
CDD ice	1962–1967	10	74%	ice
CDD ice	1952–1957	7	75%	ice
CDD ice	1939–1947	3	36%	ice
CDD ice	1925–1936	4	56%	ice
CDD ice	1906–1911	4	70%	ice
CDD ice	prior 1890	2	100%	no seasonality detected
CG ice	~10 years	1	Close to 100%	mid-19th century
CG ice	~20 years	1	Close to 100%	second half of 18th century
CG ice	~30 years	1	Close to 100%	late 16th century
<i>Winter</i>				
CDD firn	1982–1984	2	18%	firn
CDD ice	1973–1976	1	10%	ice
CDD ice	1954–1957	1	22%	ice
CDD ice	1937–1939	1	60%	ice

<sup>a</sup> Samples were carefully selected with respect to summer and winter time deposition (section 2).

evaluation of the subsequent radiative impact are thus needed to improve our understanding and to forecast future climate.

[4] The high-elevated glaciers present in Europe offer the possibility to derive information on past changes of aerosol (load and composition). The potential of Alpine ice cores to provide relevant environmental records was previously evaluated in the framework of the EU-ALPCLIM project (Environment and Climate Records from High Elevation Alpine Glaciers, 1999–2001) [see, e.g., *Preunkert et al.*, 2000]. On the basis of sulfate, which shows a dramatic post-1950 increase at the scale of Western/Central Europe, the significance of these proxy atmospheric records was assessed using ice cores extracted at two different drill sites (Mount Rosa and Mount Blanc glaciers located above 4000 m elevation) and on site year-round atmospheric sampling [*Preunkert et al.*, 2002]. Furthermore, within the CARBOSOL project it was shown that a regional chemistry-transport model, using past emission inventories of SO<sub>2</sub> in Europe, reproduces fairly well the long-term trends of sulfate extracted from Alpine ice cores [*Fagerli et al.*, 2007], suggesting that these archives can indeed help to reduce uncertainties in past emission inventories.

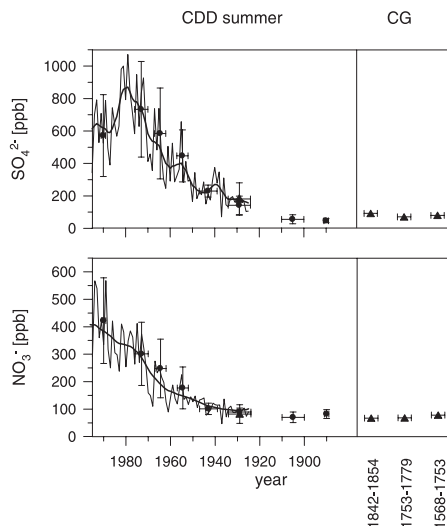
[5] A first attempt to extract information on past carbonaceous aerosol levels from preindustrial time to the 1970s was made in an ice core extracted at the Mount Rosa glacier [*Lavanchy et al.*, 1999]. Although incomplete, since this study only refers to water insoluble and filterable OC (WinOC) and EC fractions, these pioneering data stimulate further studies because the EC and WinOC trends over the 20th century appear far less pronounced than that of sulfate (a factor close to 2 instead of a factor of 5), suggesting the importance of natural and/or nonindustrial carbonaceous aerosol emissions. Water insoluble OC and EC fractions were also investigated in an ice core extracted at the Fiescherhorn glacier (3900 m elevation, Switzerland) but the record only extends to the first part of the 20th century (1650–1940) [*Jenk et al.*, 2006].

[6] This work represents a first attempt to determine an extended array of carbonaceous species, which were also investigated in present-day aerosol at several places in Europe [*Legrand and Puxbaum*, 2007], in Alpine ice cores. The investigations include the water insoluble carbonaceous fractions (EC, and WinOC) as well as dissolved organic carbon (DOC), humic-like substances (HULIS), and single organic compounds like carboxylic acids, levoglucosan, and cellulose. Measurements were done on well characterized and selected ice core samples to gain at first representative information on possible anthropogenic long-term changes and typical seasonal effects. This would help to draft future more detailed ice core studies in this field. Here we report on major results of these first dedicated analysis and on inherent implications in view to gain better understanding of the impact of carbonaceous compounds on the past aerosol composition and load over Europe.

## 2. Ice Core Dating and Sampling

[7] Most of measurements were achieved on pieces of ice cores selected along a 140 m long ice core drilled to bedrock in 1994 at the Col du Dôme (CDD, 4250 m asl) site, located nearby the Mount Blanc summit (Table 1). The dating of this ice core was estimated by scaling down the dating previously established by *Preunkert et al.* [2000] along another 126 m long ice core extracted 50 m away. The comparison between the two ice cores includes examination of time horizons of 1954 and 1963 (atmospheric nuclear tests) identified from <sup>137</sup>Cs measurements. The precise dating of the 126 m long ice core based on the well-preserved seasonality of ammonium indicated an ice age of 75 ± 5 years at 117 m depth. At 125 m depth the age of ice is more uncertain but likely close to 1905.

[8] Since the well-dated part of the CDD ice cores extends back to ~1925 only, the preindustrial levels were investigated in ice cores extracted at Colle Gnifetti (CG), another high-elevation Alpine glacier located at 4450 m elevation in the Mount Rosa region (Switzerland). These ice



**Figure 1.** Summer sulfate and nitrate levels in the 140 m long CDD ice core (solid circles) and in CG (solid triangles) ice samples used in this work for determination of carbonaceous fractions and species. For CDD the discontinuous sampling is compared to the respective continuous profiles obtained in the 126 m long CDD ice core by *Preunkert et al.* [2001] for sulfate and *Preunkert et al.* [2003] for nitrate. The thin solid line refers to individual summer means, and the thick solid line refers to the smoothed profile with a 5 year time window. Vertical bars refer to the standard deviations related to sample content variability, and horizontal bars refer to the covered time periods.

samples span several decades of the last centuries (Table 1). Although the dating of these CG ice cores is less accurate than the more recent CDD ice layers, the covered time periods are clearly relevant to investigate the preindustrial levels of carbonaceous components.

[9] As discussed in previous alpine ice studies of inorganic species, summer ice layers generally exhibit a well-marked maximum of concentrations in relation to distinct seasonal atmospheric conditions prevailing there due to the presence or absence of upward advection of air masses from the boundary layer in summer and winter, respectively (see for instance the case of sulfate discussed by *Preunkert et al.* [2001]). Therefore an accurate identification of summer and winter ice layers is needed for a reliable interpretation of these ice data in terms of atmospheric changes. Following *Preunkert et al.* [2000] the dissection between summer and winter layers along the 140 m long CDD ice core sections was done after having performed high-resolution ammonium measurements. The CG ice cores selected to investigate preindustrial levels of carbonaceous components contain

summer ice layers, because of the preferential loss of winter snow by wind erosion at this site [*Wagenbach et al.*, 1988]. That is confirmed by the good agreement observed for sulfate and nitrate levels between CG and summer CDD ice layers spanning the 1925–1936 time period (Figure 1).

[10] Except for the most recent layers (1989–1991), the discontinuous sampling of CDD summer ice core sections covers from 36% of the 1939–1947 time period to 75% of the 1952–1957 time period (Table 1). In order to examine how representative is such a discontinuous sampling, we compare in Figure 1 the temporal change of sulfate and nitrate in the discrete samples with the corresponding continuous profiles previously obtained along the 126 m long CDD ice core. The major patterns of temporal changes appear to be well depicted by the discontinuous sampling. The increase of sulfate started around the turn of the 19th century, remaining moderate until World War II and accelerates after 1960. Although the sampled fraction of the CDD firn layers (1989–1991) is weak (13%, Table 1) the post-1980 sulfate decrease is also captured by the discontinuous sampling. For nitrate the increase which becomes significant after World War II and continues until the very recent years is also well depicted by the discontinuous sampling.

[11] Because of high amount of material needed to investigate carbonaceous compounds in low-level winter layers only a few samples have been investigated. In spite of this limited number of winter data an increase of sulfate from 1937–1939 to 1982–1984 is detected (Table 2), and the sulfate levels in the four investigated wintertime periods are generally consistent with the continuous winter record (departure of less than 20 ppb) previously obtained at this site by *Preunkert et al.* [2001]. The relatively high sulfate level seen in the 1937–1939 discrete winter layer (65 ppb instead of 38 ppb in the corresponding continuous record), is likely due to a small overlap with summer layers when selecting pieces of ice. That will be considered when discussing the trends of carbonaceous compounds in winter.

### 3. Analytical Methods

[12] The general challenge for analytical methods deployed here to determine carbonaceous species in ice core extracted from very high elevated Alpine sites was to get reliable data on such very low content samples. Often, this required the use of analytical devices down to their detection capabilities, in combination with careful sample handling and preparation steps to avoid sample contamination or losses.

**Table 2.** Averaged Sulfate Levels in Winter CDD Layers Corresponding to Various Time Periods

Time Period	SO <sub>4</sub> , ppb	EC, ppbC	WinOC, ppbC
1982–1984	101 <sup>a</sup> –90 <sup>b</sup>	2.4	20
1973–1976	125 <sup>a</sup> –106 <sup>b</sup>	6.5	32
1954–1957	74 <sup>a</sup> –70 <sup>b</sup>	<4.0	<13
1937–1939	65 <sup>a</sup> –38 <sup>b</sup>	3.8	22

<sup>a</sup> Discontinuous sampling achieved for investigation of carbonaceous fractions. For the discontinuous sampling we also report the levels of water insoluble carbonaceous fractions (EC and WinOC).

<sup>b</sup> Corresponding continuous sampling from *Preunkert et al.* [2001].

[13] All pieces of ice were decontaminated at Grenoble in a clean room by washing them in three successive baths of ultrapure water produced by a Maxima HPLC system (Elga, High Wycombe Bucks, England) which was fed with ultrapure water from a Milli-Q 10 TS system (Millipore, Bedford, MA). The Elga system provides water with a dissolved organic carbon content lower than 5 ppbC. During the cleaning procedure around 20% of the outer ice layer was removed. Additional samplings were carried out on firm material whose decontamination was done under a clean air bench located in a cold room ( $-15^{\circ}\text{C}$ ) using an electric plane device. After the washing procedure, remaining pieces of ice were pulled and melted in a 2 L airtight glass bottle (Schott, Mainz, Germany) previously cleaned with Elga water.

[14] After the melting step the vial was carefully shaken in order to minimize loss of carbonaceous material onto the glass wall. Water samples dedicated to analysis of the different carbonaceous components were then put into precleaned airtight glass bottles and immediately sent by express mail to Hungary for HULIS, Germany for DOC, and Austria for cellulose and levoglucosan determinations. The glass bottles used for HULIS analysis were washed with ammonia after the water cleaning procedure. This is a common pretreatment to avoid adsorption of terrestrial and aquatic humic and fulvic acids. Samples dedicated to analysis of ions were stored frozen until analysis at Grenoble. For analysis of EC and water insoluble OC the liquid sample was filtered through a quartz fiber filter, which was thereafter dried and sent by express mail to Portugal.

[15] The validity of the decontamination procedure was tested by checking blank values obtained on pieces of ultrapure Elga water frozen into a large Schott bottle, and subsequently decontaminated similarly to ice cores. Obtained blank values are reported in the following paragraphs.

### 3.1. WinOC and EC

[16] For analysis of water insoluble OC and EC a liquid aliquot of 70 to 300 mL was filtered through a quartz fiber filter (Whatman QMA, 25 mm diameter) previously ignited at  $550^{\circ}\text{C}$  for 4 hours. The efficiency of quartz fiber filtration was previously found to be better than 80% for water insoluble OC and EC [Cachier and Pertuisot, 1994]. The separation of water insoluble matter was achieved by using a stainless steel filter unit equipped with a mask in order to concentrate particles onto a circular spot of 10 mm diameter. The filter was then dried in a desiccator for about 24 hours and preserved at  $-15^{\circ}\text{C}$  until analysis.

[17] Organic and elemental carbon amounts accumulated in filters were measured by using the thermal-optical method detailed by Pio *et al.* [2007] to quantify carbonaceous matter in aerosols. Filter samples were first exposed to HCl vapors for several hours to remove carbonates. The heating steps of the thermal-optical method include the following: under  $\text{N}_2$  at  $150^{\circ}\text{C}$  for 4 min,  $350^{\circ}\text{C}$  for 4 min,  $600^{\circ}\text{C}$  for 5 min, and from  $600$  to  $250^{\circ}\text{C}$  within 3 min; under  $\text{N}_2$  with 4% of  $\text{O}_2$  at  $350^{\circ}\text{C}$  for 1 min, from  $350$  to  $500^{\circ}\text{C}$  within 7 min, and at  $850^{\circ}\text{C}$  for 6 min. Correction for the pyrolysis contribution to EC from OC is accomplished by monitoring the transmission of light through the filter with a laser beam. The blank of the decontamination procedure was below detection limit for EC and lower than

10 ppbC for OC. A filtration of 100 mL of liquid leads to detection limits of 14 ppbC (related to the variability of filter blanks) for OC and of 1 ppbC for EC (related to noise of the analyzer). The precision of measurements, derived from several measurements made on the same filter, was below 10% for OC and below 25% for EC.

### 3.2. HULIS

[18] Humic-like substances (HULIS) are not a single chemical species but an ill-defined collective class which shares the general properties of natural humic matter. Since the properties of natural humic matter themselves may considerably vary, determination of HULIS is highly dependent on the specific property selected as a basis for the analytical method. We here used a method which relies on the spectral properties of HULIS, which are probably the most general and characteristic features of humic matter. This standardized method allows the determination of HULIS in water extract of aerosol, as well as in low concentration samples of precipitation and ice cores. The method involves an adjustable preconcentration step with freeze-drying which makes the detection limit linearly dependent on sample volume. As detailed by Lukács *et al.* [2007] HULIS concentrations were determined by measuring the absorbance of the extracts with a UV-VIS spectrophotometer at the wavelengths of 250 and 350 nm. For calibration not an arbitrarily selected reference humic or fulvic acid is used but the method is calibrated against HULIS isolated from a limited set of modern atmospheric aerosol samples following the method of Varga *et al.* [2001]. Most of the uncertainty results from the fact that the specific absorption of HULIS from different origins may vary significantly, even if the ratio of absorption at the two wavelengths does not change. This variation of specific absorption has been tested during the calibration step and found to be less than a factor of 2. For a typical sample of 100 mL, detection limit was close to 20 ppb. The blank of the decontamination procedure was close to  $50 \pm 30$  ppb.

[19] The organic matter to organic carbon mass ratio of HULIS was investigated by elemental analysis following the HULIS isolation [Kiss *et al.*, 2002]. Overall, the organic mass to carbon mass ratio of HULIS was found to remain close to 0.5 in various locations and time of the year. The uncertainty accompanying this ratio is certainly less than 10% for HULIS in various environments, being a negligible contribution to the overall uncertainty of HULIS measurements.

### 3.3. DOC

[20] Meltwater samples were injected in an ultrapure water stream acidified with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  to remove dissolved inorganic carbon. The liquid passes through a first degassing unit to remove dissolved inorganic carbon and is then exposed to UV radiation for oxidation of dissolved organic carbon (DOC) and finally to a second degassing unit to remove the produced  $\text{CO}_2$  hereafter quantified with a NDIR detector. With this procedure suspended organic micron particles are believed not to be oxidized and hence not to be detected. On the basis of numerous comparisons with a high temperature combustion device using various high concentration samples, it was shown that the detection efficiency of the UV method is close to 90%. As discussed by Schock *et al.* [2005] the detection limit is less than



1.5 ppbC for a sample volume of 20 mL. The blank of the decontamination of the ice was close to  $30 \pm 5$  ppbC. Since firm is a porous material which is rapidly contaminated during storage in plastic bags by numerous volatile organic species (HCHO for instance, see section 3.7) no measurements were done on the firm CDD layers.

### 3.4. Cellulose

[21] Cellulose measurements of liquid samples (200 mL) were achieved by filtering them through a precleaned (combusted at 450°C for 24 hours) quartz fiber filter. The filtration efficiency, evaluated with a double filtration, was found to be close to 95%. Filters were extracted in PE-tubes with 3 mL of citric acid/thymol buffer at pH 4.8 during 15 minutes in an ultrasonic bath. The method used to quantify cellulose in aerosols by *Sánchez-Ochoa et al.* [2007] was applied for analyzing the filters. In brief, cellulose is enzymatically hydrolyzed into D-glucose hereafter determined using a UV-VIS spectrophotometer. A certain part of cellulose of plant debris particles is encapsulated by lignin and thus not hydrolyzed by enzymes. Therefore, following *Puxbaum and Tenze-Kunit* [2003], we multiplied the measured “free cellulose” value by a factor of 1.4 to estimate the total cellulose concentration. The blank of the decontamination procedure was below detection limit. The detection limit of the method, calculated as three times the standard deviation of filter blanks, is close 1.5 ppb for a sample volume of 200 mL.

### 3.5. Levoglucosan

[22] Determination of levoglucosan was performed using the method initially deployed for aerosol analysis [see *Puxbaum et al.*, 2007]. The method uses liquid chromatography on a Dionex CarboPAC PA1 Analytical Column equipped with a PA1 guard column with subsequent electrochemical detection (pulsed amperometry, gold electrode and pH-Ag/AgCl reference electrode). The eluent was a NaOH-gradient arising from 0.5 mM to 20 mM. A final gradient up to 250 mM was applied to clean the column after every sample run. Eluent flow was  $1 \text{ mL min}^{-1}$ .

[23] Since levoglucosan concentrations of the melted ice samples were below detection limit of the chromatographic system (30 ppb), samples were preconcentrated by evaporation (at  $\sim 70^\circ\text{C}$  and reduced pressure) by a factor of 50. Higher preconcentrations led to a deterioration of the chromatographic resolution due to high background noise. With the preconcentration by a factor 50 a detection limit of 0.6 ppb was achieved for a 100 mL sample. The blank of the ice decontamination procedure was below detection limit.

### 3.6. Ions Including Monocarboxylic and Dicarboxylic Acids

[24] Ions were quantified with a Dionex DX600 chromatograph equipped with an AS11 separator column and a gradient pump system permitting the use of a quaternary gradient of eluents ( $\text{H}_2\text{O}$ , NaOH at 2.5 and 100 mM, and  $\text{CH}_3\text{OH}$ ) as detailed by *Ricard et al.* [2002]. These working conditions allow the determination of inorganic species such as sulfate and nitrate in addition to short-chain carboxylates. Determined monocarboxylates here include formate ( $\text{HCOO}^-$ ), lactate ( $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$ ), acetate ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), glycolate ( $\text{CH}_2\text{OHCOO}^-$ ), propionate ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ ), and

glyoxylate ( $\text{CHOCOO}^-$ ). Investigated dicarboxylates are oxalate ( $\text{OOC}^-\text{COO}^-$ ), malate ( $\text{OOCCH}_2\text{CHOHCOO}^-$ ), malonate ( $\text{OOCCH}_2\text{COO}^-$ ), succinate ( $\text{OOC}^-(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$ ), and glutarate ( $\text{OOC}^-(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$ ). Detection limits are close to 0.1 ppb for all carboxylates with the exception of malonate for which the detection limit is higher (0.5 to 1 ppb). The blank of the ice decontamination procedure was 0.5 ppb for formate and acetate, 0.4 ppb for propionate, 0.2 ppb for glutarate and oxalate. For other carboxylates blank were below the detection limits. The detection limits for major ions like nitrate and sulfate are close to 1 ppb.

### 3.7. Formaldehyde

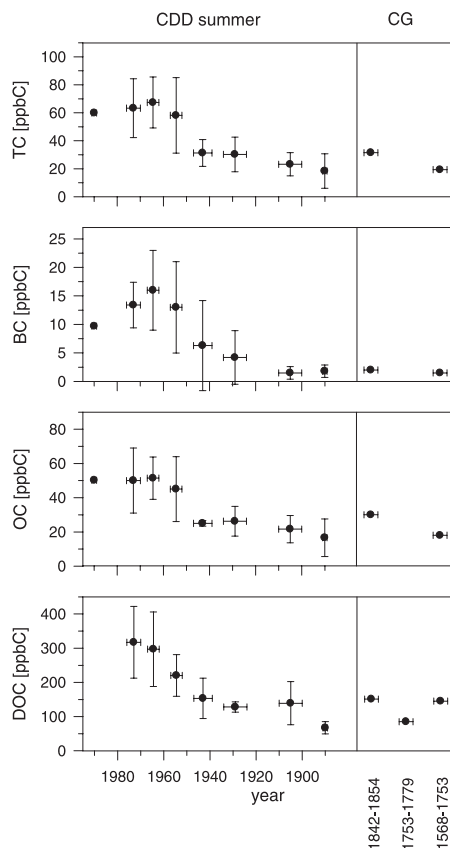
[25] HCHO was measured by a fluorimetric method based on the liquid phase reaction of formaldehyde with acetylacetone and  $\text{CH}_3\text{COONH}_4\text{-CH}_3\text{COOH}$  mixture (Hantzsch reagent). The produced dimethyl-diacetyl-pyridine is excited at 400 nm and the fluorescence is detected at 510 nm. The analyzer (Aerolaser AL4011/21) has a detection limit of 0.1 ppb. Blank values of the decontamination procedure were below 1 ppb. The comparison of HCHO levels measured in near surface CDD snow layers collected under clean conditions directly in Schott bottles, and in firm cores stored frozen in sealed polyethylene bags for more than 5 years, indicates that the firm material had been severely contaminated (up to 10–20 ppb depending of the storage time) by the polyethylene bags. Therefore no HCHO data are available on investigated firm core sections.

## 4. Presentation of Discussions

[26] The major aim of this work is to investigate in what extent relevant information can be derived from the ice records of various carbonaceous fractions and species in view to investigate past atmospheric changes of carbonaceous aerosols. Therefore we first discuss the long-term ice record of EC, a water insoluble and rather inert species expected to be well preserved in snow and ice which is directly relevant to highlight past atmospheric changes of this water insoluble carbonaceous particle type.

[27] The extraction of the long-term trend of OC in ice core records is a challenge. Indeed, whereas past atmospheric WinOC can be investigated by examining filterable OC of melted ice samples, the dominant fraction of atmospheric OC (WSOC) cannot be directly investigated in ice. In a first step we will examine the ice records of (1) WinOC and one of its identified fraction (cellulose) and (2) identified species contributing to the WSOC fraction (short-chain dicarboxylic acids and HULIS). Then we will examine in what extent the amount of DOC present in ice, which is related to WSOC aerosol as well as to organic gases which have been solubilized in the precipitation, can be used to derive the long-term trend of the WSOC aerosol fraction preserved in ice cores. This requires the knowledge of the contribution of organic gases to the DOC level in ice what will be discussed on the basis of the ice core records of HCHO and light monocarboxylic acids. Whereas it is likely that similarly to EC WinOC is well preserved in snow and ice, more questionable is the preservation quality of the WSOC aerosol fraction since it cannot be excluded that some WSOC species may be exchanged between the snowpack and the atmosphere. Therefore, to avoid a mis-





**Figure 2.** Temporal changes of concentrations of water insoluble carbonaceous material (TC), its two fractions (EC and WinOC), and dissolved organic carbon (DOC) in summer layers at CDD and CG. Vertical bars of circles refer to the standard deviations related to sample content variability, and horizontal bars refer to the covered time periods.

leading interpretation caused by possible processes taking place in snow and firn, the discussion of the long-term trend of organic carbon was restricted to the time period documented by ice only (from 1970 back to late 16th century). In the following the reader has to keep in mind that the OC ice record only refers to OC that was preserved in ice.

[28] Note that the ice records of monocarboxylic acids and HCHO, which are very volatile species, are quite complex because of possible postdepositional effects, past changing pH of precipitation, etc. Thus the interpretation of these records in terms of past atmospheric changes is a difficult task and is out of scope of this paper. The reader

can find more details on these difficulties in the work by Legrand *et al.* [2003] for the records of formic and acetic acids in Alpine ice cores and in the work by Hutterli *et al.* [2003] for the one of HCHO. In our study these volatile species were only investigated to evaluate their contribution to the DOC level of ice.

## 5. EC Record

[29] The summer CDD trend of EC shows unchanged levels ( $1.6 \pm 0.2$  ppbC) from the end of the 16th century to 1910 (Figure 2). After World War II levels were rapidly enhanced up to  $16 \pm 7$  ppbC in 1962–1967 and subsequently started to decrease again.

[30] Lavanchy *et al.* [1999] investigated EC in an Alpine ice core extracted at CG covering the 1755–1982 time period. Their EC values ( $42 \pm 22$  ppbC from 1890 to 1949 and  $72 \pm 35$  ppbC from 1950 to 1975) are far higher than those at CDD. The thermal method used by Lavanchy *et al.* [1999] to determine EC totally differs from the thermal-optical method deployed here in separating EC and OC (see for this purpose Schmid *et al.* [2001] for intercomparison of various measurements methods), and does not account for pyrolytic conversion of OC to EC. The thermal method therefore may give higher EC values than our own method which evaluates the interference between pyrolyzed carbon and EC by continuous monitoring of the blackening of filter. However, it is unlikely that such a large difference between CG and CDD data is only related to the two different deployed methodologies. An alternative possibility is that higher EC emissions impact CG compared to CDD. This possibility is supported by model simulations made by Fagerli *et al.* [2007] showing that, whereas similar atmospheric levels of sulfate are simulated at the two Alpine sites, in agreement with ice core data [Preunkert *et al.*, 2000], the present-day level of EC is 5 times higher at CG than at CDD, because of the proximity of CG to the large EC emissions from the area of Milan in Italy.

[31] At the scale of Europe, Fagerli *et al.* [2007] estimated that annual EC emissions have increased by 50%, from 650 Gg in 1920 to over 1400 Gg in the 1970s, decreasing again to 950 Gg in 1985. Such moderate changes in annual EC emissions over the 20th century are due to a sharp decrease of coal burning use in the residential sector after 1960 accompanied by a fast increase of liquid fuel consumption at the same time. However, these past changes in total annual EC emissions are not directly relevant to discuss the long-term CDD summer trend since road traffic emits at a rather similar rate throughout the year whereas the residential sector emissions are much stronger in winter.

[32] On the basis of their estimates of past emission inventories Fagerli *et al.* [2007] simulated for summer at CDD rather unchanged EC atmospheric levels from 1920 to 1950 followed by a marked increase (around a factor of 3) up to 1970, and declining thereafter to become in 1985 twice as high than they were in 1920. These summer changes are mainly driven by enhanced road traffic emissions after 1950, combined with a decrease in the emission factor (assumed to decrease from 1965 to 1985). It was observed that the results are very sensitive to assumptions made on past emission factors from road traffic emissions. For instance, if the emission factors from road transport

from 1985 backward were considered constant in time, no peak in emissions or concentrations was seen around 1970. However, changes with variable emission factors are in far better agreement with summer CDD ice core data showing an increase by a factor of 3 from 1925–1936 to the second part of the 20th century and a recent decrease (Figure 2).

[33] The simulated change of winter concentrations at CDD strongly differs from the summer one with a weaker increase (less than a factor of 2 from 1920 to 1970) and an almost identical value in 1985 with respect to 1920 [Fagerli *et al.*, 2007]. That results from decreasing emissions from residential sector which counterbalanced the increase of road transport emissions in the recent decades. Although available winter EC ice core data are very limited, they are consistent with these simulations. Indeed, though the 1937–1939 level may be slightly overestimated (see section 2), no change of EC is seen between 1937–1939 and 1982–1984, while the 1973–1976 level is the highest observed over the 4 investigated time periods (Table 2).

[34] In conclusion, the long-term changes of EC in CDD ice cores are in agreement with model simulations done by assuming that road transport emission factors have decreased significantly between 1965 and 1985. The dominance of fuel combustion sources in EC emissions is also consistent with aerosol source apportionment made within CARBOSOL for present-day aerosol. In this latter study it was shown that at present-day at Sonnblick the fraction of EC related to fossil fuel is almost 20 times higher than that of biomass burning in summer [Gelencsér *et al.*, 2007]. Note however that preceding model simulations have not considered a possible change of atmospheric lifetime of EC particles from the first to the second part of the century because of the fact that EC particles emitted by coal burning have a totally different morphology compared to those emitted by diesel powered engines [Bond *et al.*, 2002].

## 6. WinOC and Cellulose Records

[35] With an unchanged level ( $21 \pm 4$  ppbC) from the end of the 16th century to prior World War II, and an increase hereafter by a factor of 2 to 3, the summer trend of water insoluble OC (Figure 2) shows a far less dramatic change than the EC trend. Whatever the ice samples, during analysis 80% of OC evolves at temperatures between 150°C and 600°C under N<sub>2</sub> and the contribution of pyrolytic carbon was low (less than 10%). Such a difference in the nature of WinOC of ice samples with respect to that of atmospheric OC aerosol, where pyrolytic carbon (PC) represents a large fraction (30% of OC at Sonnblick [Pio *et al.*, 2007]), is simply due to the fact that during filtration of melted ice sample polar oxygenated species constituting the PC fraction were removed because of their high water solubility. In return such an absence of pyrolytic PC in filtered ice samples suggests that interference of charring on EC determination was weak.

[36] As for EC, the WinOC levels in CDD ice are far lower than those obtained at CG by Lavanchy *et al.* [1999] ( $180 \pm 110$  ppbC from 1890 to 1949 and  $290 \pm 105$  ppbC from 1950 to 1975). In contrast to the case of EC the discrepancy for WinOC between CDD and CG data cannot be explained by the different method deployed for the two data sets. A larger impact of the Milan region emissions, as

argued for EC, is a possibility. However, the CG values are also far higher than those recently obtained in ice from the Fiescherhorn glacier (3900 m asl, Switzerland) (36 ppbC from 1900 to 1940 [Jenk *et al.*, 2006]), ever considering that these latest values are, in contrast to CG ones, related to winter and summer snow deposition. Instead of melting ice into glass vial, the ice core sections from CG were melted in polyethylene bags and that may be one cause for the unexpectedly high values of WinOC derived from the CG study.

[37] In the following we examine in what extent CDD summer data are consistent with aerosol observations done in the framework of the CARBOSOL project. As reported by Legrand *et al.* [2007], the typical present-day atmospheric level of organic carbon (OC) in summer aerosol at the CDD site is close to 250 ngC m<sup>-3</sup> STP. Relevant to the discussion here is the filterable fraction of OC. At the high-elevation site of Sonnblick measurements indicate that 40% of OC is water insoluble in summer [Pio *et al.*, 2007]. Assuming a similar partitioning between water soluble and insoluble OC at CDD we may expect  $\sim 100$  ngC m<sup>-3</sup> of WinOC in summer at this site. Preunkert *et al.* [2002] found for summer at the CDD site that atmospheric sulfate levels of 800 ng m<sup>-3</sup> STP in summer correspond to 650 ppb in corresponding snow layers. If a similar firm-air relationship is assumed for WinOC we would expect a WinOC level close to 80 ppbC in CDD summer snow. This is likely an overestimation since WinOC would be less efficiently scavenged than sulfate by clouds. For instance the scavenging efficiencies of water soluble plus water insoluble carbonaceous material was found to be some 60% weaker than the one of sulfate at Sonnblick [Hitzenberger *et al.*, 2000]. Therefore the level of WinOC in recent CDD snow deposit of 50 ppbC is consistent with atmospheric observations done at high-elevation sites in the Alps.

[38] The weaker increase of WinOC with respect to EC over the 20th century in CDD summer ice layers (Figure 2) is consistent with the finding from Jenk *et al.* [2006]. On the basis of the fraction of modern carbon derived from <sup>14</sup>C analysis, it was shown in this later study that WinOC in ice was less impacted than EC by combustion of fossil fuels at the Fiescherhorn glacier in 1950. Finally, concerning the differences between the summer and winter trends, we observed that similarly to what was found for EC, past changes of WinOC in CDD ice are far less pronounced in winter than in summer (Table 2).

[39] Cellulose constitutes one chemically identified component of WinOC. Mean mass concentrations of free cellulose range from  $8 \pm 5$  ppb prior World War II to  $12 \pm 8$  ppb after 1950 in summer CDD snow layers. This absence of detectable long-term trend is expected since cellulose is a major biopolymer emitted in the atmosphere by leaves from spring to fall [Sánchez-Ochoa *et al.*, 2007]. On a carbon mass basis, total cellulose represents on average  $\sim 20\%$  of the WinOC (Table 3).

## 7. Diacids and HULIS Records

[40] C2–C5 diacids represent together a significant contribution to the DOC level of ice which however never exceeds 10% (Table 3). Whereas the sum of C2–C5 diacids is enhanced from  $23 \pm 6$  ppb prior to World War II to

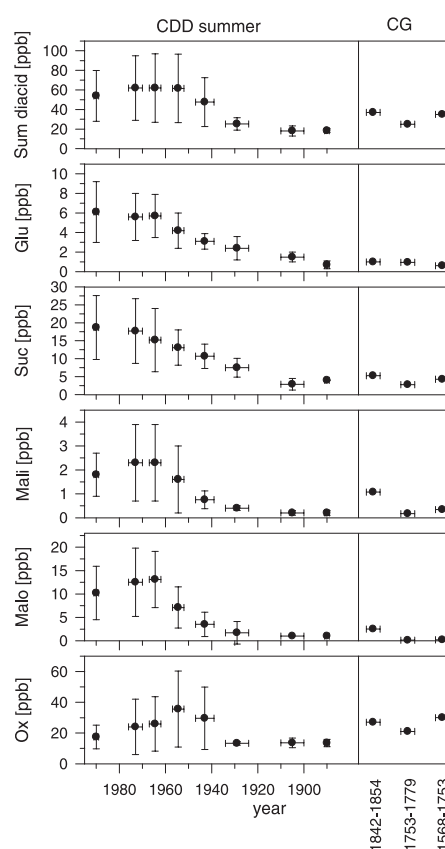
**Table 3.** Concentration of DOC and of Its Identified Aerosol Components (C2–C5 Diacids and HULIS) and Water Insoluble Organic Carbon and of Its Identified Aerosol Component (Total Cellulose) in the Different Summer Ice Layers<sup>a</sup>

Time Period	DOC, ppbC	Total Diacid-C, ppbC	WinOC, ppbC	Total Cellulose-C, ppbC	HULIS, ppb
1989–1991	ND	20 ± 10	50	...	860 ± 90
1970–1976	317 ± 106	22 ± 11	50 ± 19	3	310 ± 100
1962–1967	272 ± 84	22 ± 12	51 ± 12	10 ± 6	330 ± 50
1952–1957	220 ± 61	20 ± 11	45 ± 19	10 ± 4	183 ± 47
1939–1947	153 ± 59	15 ± 7	25 ± 2	9	510 ± 90
1925–1936	128 ± 15	9 ± 2	26 ± 9	7	139 ± 16
1906–1911	150 ± 72	5 ± 2	18 ± 4	3	130 ± 10
Prior 1850	127 ± 40	10 ± 2	24 ± 9	...	110 ± 90

<sup>a</sup> Standard deviations refer to sample content variabilities. The contribution of HULIS to DOC on a mass carbon basis is highly uncertain (see section 3) and not reported. ND, not determined in this porous firm material (see section 3).

60 ± 4 ppb after 1950, large differences appear when individual diacids are considered (Figure 3). For instance the trend of C3 to C5 diacids is quite large (from a factor of 4 for glutaric and succinic to a factor 10 for malic and malonic) whereas, if exists, the long-term trend of oxalic acid is weaker. On the basis of the present-day climatology of diacids gained at the CARBOSOL sites, *Legrand et al.* [2007] concluded that in summer glutaric, succinic, malic, and malonic acids probably arise mainly from the ozonolysis of biogenic species emitted by vegetation (unsaturated fatty acids, oxygenated volatile organic compounds, and eventually monoterpenes). The long-term trend of these species revealed in summer ice cores is thus a good example of the effect of the enhanced level of ozone in producing more secondary organic aerosols after World War II (see further discussions in section 8). Concerning oxalic acid, *Legrand et al.* [2007] concluded that, in addition to the oxidation of malonic acid, isoprene would be the main precursor of glyoxylic acid thereafter oxidized in the aqueous phase by OH into oxalic acid. The aqueous phase oxidation of glyoxylic acid into oxalic acid is less efficient at low pH because the rate constant of the reaction of glyoxylic acid with OH is an order of magnitude lower than that of glyoxylate [*Ervens et al.*, 2004; *Sorooshian et al.*, 2006]. Thus the absence of significant trend of oxalic acid (Figure 3), may be due to the large acidification of precipitation having occurred over the last decades.

[41] Summer mass concentrations of HULIS in CDD snow deposits are generally below 150 ppb prior to World War II whereas they tend to be higher (from 200 to 800 ppb) after 1945 (Table 3). Whereas the large presence of HULIS in winter aerosol in Europe can be clearly attributed to wood burning, their origin in summer is more unclear and it is suggested that there are secondarily produced [*Lukács et al.*, 2007]. The precursors that yield HULIS in summer are currently not yet known, but aqueous phase reactions of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> or O<sub>3</sub> with soot, isoprene, carbonyl compounds, aromatics, or lignin pyrolysis products have recently been pointed out. If correct, there are many causes that can lead to enhanced summer levels of HULIS after 1940. First, the growing emissions of anthropogenic precursors like soot, carbonyl compounds or aromatics over the last decades may be the cause of the enhancement of HULIS. Second, even if the biogenic isoprene species is assumed to be the main precursor of HULIS, the more efficient secondary production in response to increased concentrations of atmospheric oxidants, in particular over the last decades, may also explain the trend of HULIS. However, since the chemical



**Figure 3.** Temporal changes of total C2–C5 diacids and of individual diacids in summer layers at CDD and CG. Glu, glutaric; Suc, succinic; Mali, malic; Malo, malonic; and Ox, oxalic acid. Vertical bars of circles refer to the standard deviations related to sample content variability, and horizontal bars refer to the covered time periods.

and physical properties of HULIS may have changed over the past, which in turn may affect their specific UV-VIS absorptions and thus derived concentrations, further work is here needed before drawing sound conclusions.

[42] In contrast to most species for which levels are generally lower in winter than in summer, HULIS stand out with winter levels which remain in the order of magnitude ( $310 \pm 170$  ppb, not shown) of the summer ones (Table 3). That is consistent with the very pronounced seasonal cycle of HULIS seen at surface sites in Europe, with levels more than 4 times higher in winter than in summer (compared to 1.3 for sulfate) at the rural K-Pusztas site in Hungary, for instance [Pio *et al.*, 2007].

[43] Considering the factor of 0.5 to convert HULIS mass in carbon mass and assuming that the uncertainty in measuring HULIS in modern aerosol samples, a factor of 2 (section 3.2), remains similar for recent snow deposits, it can be concluded from Table 3 that HULIS represent a major contribution to DOC at least for recent time (from 33% to 65% over the 1970–1976 time period, for instance). The contribution of HULIS to DOC becomes more uncertain in snow deposited prior 1940 because of possible change of chemical and physical properties of HULIS leading to uncertainties of analysis possibly higher than a factor of two.

## 8. DOC and Its Identified Chemical Components in Ice Cores: Can We Use DOC as a Proxy of WSOC Preserved in Ice?

[44] As seen in Figure 2, DOC concentrations in summer ice remain close to  $120 \pm 35$  ppbC prior to World War II and reached values close to 300 ppbC in the 1970s. All together carboxylic acids represent a significant part ( $32 \pm 7\%$ ) of DOC. The contribution of monocarboxylic acids dominates ( $25 \pm 7\%$  of DOC) that of dicarboxylic acids (less than 10%, Table 3). Formic acid alone represents a half of the monocarboxylic acid contribution, and succinic together with oxalic acid account for the main contribution of diacids to DOC. The contribution of these species to DOC in summer CDD ice is relatively large compared to what is generally seen in precipitation at lower-elevation sites. For example in cloud water samples monocarboxylates and dicarboxylates account together for 10% of DOC at Puy de Dome (1465 m elevation, center of France) [Marinoni *et al.*, 2004] and at Mount Rax (70 km southwest of Vienna, Austria) [Löflund *et al.*, 2002]. In precipitations collected during the CARBOSOL project at the K-Pusztas site (Hungarian plain) we also found that monocarboxylates and dicarboxylates account together for 10% of DOC. Legrand *et al.* [2007] showed that the atmospheric abundance of C-diacids relative to WSOC aerosol increases from 4% at surface continental sites to 12% at the Vallot Observatory in summer. In addition, gas phase samplings achieved at this site in summer 2004 indicate a mixing ratio of formic acid which is close to 0.3 ppbv [Preunkert *et al.*, 2007]. Compared to levels observed by Puxbaum *et al.* [1988] at a semirural surface site in eastern Austria ( $\sim 1$  ppbv) the decrease of this species with elevation is far weaker than that of WSOC aerosol ( $\sim 2500$  ng m<sup>-3</sup> STP in summer at surface sites [Pio *et al.*, 2007] compared to  $\sim 150$  ng m<sup>-3</sup> STP at Vallot [Legrand *et al.*, 2007]). Thus

the weaker decrease with elevation of both diacid aerosols and gaseous HCOOH with respect to the WSOC aerosol may account for the relatively high contribution of carboxylic acids to DOC at CDD compared to precipitation at lower-elevation sites.

[45] Because of their polar character, short-chain carbonyl compounds (aldehydes and ketones) present in the gas phase can also be incorporated in snow and ice and contribute to the DOC level in ice. With a mean level in CDD ice close to 4 ppb prior 1940 and 14 ppb after World War II (not shown), HCHO represents a minor part of DOC (less than 2%). A few measurements of some other carbonyl compounds including acetaldehyde, propionaldehyde and acetone were achieved in CDD surface snow as well as in ice covering the 1940s [Houdier *et al.*, 2000]. Only acetaldehyde was detected at a significant level ( $\sim 4$  ppb). From that it can be concluded that aldehydes and ketones do not significantly contribute to the DOC load of alpine ice. Methanol, the most abundant alcohol present in the atmospheric gas phase, may also contribute to the DOC level of precipitation. Though, investigation of methanol in atmospheric condensates are very rare, the study from Snider and Dawson [1985] suggested that the contribution of methanol to DOC in precipitation is low. Within this study, only 22 ppb of methanol compared to 220 ppb of HCHO and 66 ppb of acetaldehyde were observed in rain collected at the Santa Rita mountain (1300 m elevation) in a rural area of southwestern United States.

[46] With the aim to estimate the long-term change of OC aerosol preserved in summer ice, we calculated the DOC fraction in ice from which the identified part of organics related to gas solubilization in precipitation was subtracted. Thereby we have assumed that most of these gases have been identified by investigating monocarboxylic acids and HCHO. The remaining fraction of DOC ([DOC]–[Monocarboxylic-C]) would be related to WSOC aerosol preserved in ice. This estimate of WSOC aerosol preserved in ice can be examined in the light of aerosol data gained for the present-day atmosphere during the CARBOSOL project. Pio *et al.* [2007] observed 1.5 to 2 times more WSOC than WinOC in the European continental atmosphere, and if we assume a scavenging efficiency by cloud 2 times higher for WSOC than for WinOC, a crude estimate of WSOC aerosol trapped in ice would be obtained by multiplying the measured WinOC in ice by a factor of 4. As seen in Table 4 the two independent estimates of the fraction of DOC in ice related to atmospheric WSOC provide consistent values whatever the time period considered. Adding the fraction of DOC in ice attributed to WSOC aerosol to the WinOC ice level, we get a crude estimate of total OC related to aerosol preserved in ice. From that, we observed that the change from prior World War II to the 1950–1970s is an increase by a factor of 2 (from  $115 \pm 37$  to  $256 \pm 50$  ppbC), mainly caused by the increase of WSOC (Table 4).

[47] Finally we try to evaluate the part of OC present in ice which is related to secondary aerosol production. Since EC present in summer CDD ice mainly comes from fossil fuel combustion (section 5) we can estimate the corresponding amount of OC primarily emitted by this source. Using the factor of 0.58 proposed by Gelencsér *et al.* [2007] for the present-day OC to EC ratio of fossil fuel emissions, and assuming a scavenging efficiency 2 times

**Table 4.** Concentration Changes in Summer Ice Layers: DOC, Monocarboxylic-C Acids, Estimates of the DOC Fraction Related to WSOC Aerosol Preserved in Ice Obtained by Subtracting the Contribution of Monocarboxylic Acids to Total DOC, Four Times the WinOC Level, and an Estimate of OC Preserved in Ice Calculated as the Sum of WinOC and DOC Related to WSOC<sup>a</sup>

Time Period	DOC	Monocarboxylic-C	DOC Related to WSOC Aerosol	Four Times WinOC	Estimated OC
1970–1976	317	61	256	200	306
1962–1967	272	64	208	202	259
1952–1957	220	61	159	180	204
1939–1947	153	39	114	100	139
1925–1936	128	39	89	105	115
1906–1911	150	23	127	72	145
Prior 1850	127	25	102	96	126

<sup>a</sup> All values are in ppbC.

higher for OC than for EC, the increase of EC from 2 to 15 ppb from the first to the second part of the 20th century would have led to a corresponding change of OC related to primary fossil fuel emission of ~15 ppb (Table 5). It is however likely an overestimation since the OC/EC ratio was likely higher back in time as a result of older technology (i.e., lower temperature for combustion). It therefore clearly appears that, in contrast to EC, primary emissions of OC related to fossil fuel burning are not accounting very much for past OC changes in ice cores. Another part of primary OC aerosol would come from biomass burning. These emissions, although poorly documented are thought to be rather unchanged over the course of the 20th century. The lack of accurate statistic on biomass burning over the past motivates the investigation of wood burning tracers such as levoglucosan. Unfortunately, all investigated ice samples were found to contain levoglucosan levels which are lower than the detection limit (1 ppb). Thus we have here assumed that OC related to biomass burning is two times less abundant than OC related to fuel burning as concluded from source apportionment made for present-day summer aerosol at Sonnblick [Gelencsér *et al.*, 2007]. Assuming that this amount of primary OC from biomass burning remained unchanged over the past, and neglecting biogenic primary OC on the basis of cellulose data (section 6), it appears that secondary OC preserved in ice has increased by more than a factor of 2 from the first to the second part of the 20th century. Since it was shown that secondary organic atmospheric aerosol at Sonnblick in summer mainly originates from non fossil fuel precursors [Gelencsér *et al.*, 2007], it may be concluded that the past change of OC preserved in ice is related to change of secondary production from biogenic precursors. That is consistent with model simula-

tions made by Kanakidou *et al.* [2000] who suggested that the changed oxidative capacity of the atmosphere has enhanced the production of organic aerosol (mainly from biogenic emissions) by a factor of 2 to 4 over the 20th century.

## 9. Conclusions

[48] This work represents the first attempt to analyze an extended array of carbonaceous species including elemental carbon, water insoluble organic carbon as well as dissolved organic carbon, humic-like substances, and single organic compounds like carboxylic acids, levoglucosan, and cellulose in Alpine ice cores.

[49] Among carbonaceous components, EC reveals an outstanding increase in Alpine ice cores with a sharp increase (a factor of 6) after World War II in summer. This observation is fairly consistent with historical emission inventories of EC established at the scale of Europe during the CARBOSOL project if it is assumed that emission factors from road transport have increased backward from 1985 to 1965.

[50] The reconstruction of past changes of OC preserved in ice was a challenge since only the water insoluble organic carbon fraction is measured in ice, and, conversely, the DOC content of ice accounts for water soluble organic aerosol as well as water soluble organic gases. In spite of these difficulties, we demonstrated that the DOC ice record together with the ones of light carboxylates and WinOC allows to reconstruct past OC changes with a rather good degree of confidence. It is suggested that the level of OC preserved in ice has been enhanced by a factor of 2 after World War II, possibly related to due the enhanced oxida-

**Table 5.** Summer Ice Levels of Estimated OC Preserved in Ice (see Table 4), Measured EC, Estimated Fractions of OC Related to Fossil Fuel (OC<sub>FF</sub>) and Biomass Burning (OC<sub>BB</sub>) (See Section 8), and Estimated Levels of Secondary Organic Carbon Aerosol Preserved in Ice<sup>a</sup>

Time Period	Estimated OC	EC	Primary OC <sub>FF</sub>	Primary OC <sub>BB</sub>	Secondary OC
1970–1976	306	13.4	16	~8	282
1962–1967	259	16	19	~8	232
1952–1957	204	13	15	~8	181
1939–1947	139	6.3	7	~8	124
1925–1936	115	4.2	5	~8	109
1906–1911	145	1.5	2	~8	135
Prior 1850	126	1.5	2	~8	116

<sup>a</sup> All values are in ppbC.



tive capacity of the atmosphere which had led to an enhanced production of secondary organic aerosol.

[51] Inherent to their analyses, HULIS data have large uncertainties but definitely their levels indicate that these water soluble organic aerosols contribute far more to the OC content of ice cores than dicarboxylic acids. Further work is here clearly needed to conclude if the HULIS levels have changed or not over the past.

[52] **Acknowledgments.** The authors acknowledge the contribution of many members of the CARBOSOL team for sampling, sample handling and transfer. The project was funded by EU contract EVK2 CT2001-00113. The authors are specifically grateful to Dietmar Wagenbach for helpful discussions throughout this ice core task. The authors also would like to thank the two anonymous reviewers for their helpful comments on the manuscript.

## References

- Andreae, M. O., C. D. Jones, and P. M. Cox (2005), Strong present-day aerosol cooling implies a hot future, *Nature*, **435**, 1187–1190.
- Bond, T. C., D. S. Covert, J. C. Kramlich, T. V. Larson, and R. J. Charlson (2002), Primary particle emissions from residential coal burning: Optical properties and size distributions, *J. Geophys. Res.*, **107**(D21), 8347, doi:10.1029/2001JD000571.
- Cachier, H., and M. H. Pertuisot (1994), Particulate carbon in Arctic ice, *Analyst*, **22**, M34–M37.
- Cooke, W. F., and J. J. N. Wilson (1996), A global black carbon aerosol model, *J. Geophys. Res.*, **101**, 19,395–19,409.
- Dentener, F., et al. (2006), Emissions of primary aerosol and precursor gases in the year 2000 and 1750-prescribed data-sets for aeroCom, *Atmos. Chem. Phys. Disc.*, **6**, 2703–2763.
- Donahue, N., K. Hartz, B. Chuong, A. Presto, C. Stanier, T. Rosenhorn, A. Robinson, and S. Pandis (2005), Critical factors determining the variation in SOA yields from terpene ozonolysis: A combined experimental and computational study, *Faraday Disc.*, **130**, 295–309.
- Ervens, B., G. Feingold, G. J. Frost, and S. M. Kreidenweis (2004), A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 1. Chemical pathways and speciated organic mass production, *J. Geophys. Res.*, **109**, D15205, doi:10.1029/2003JD004387.
- Fagerli, H., M. Legrand, S. Preunkert, D. Simpson, V. Vestreng, and M. Cerqueira (2007), Modeling historical long-term trends of sulfate, ammonium, and elemental carbon over Europe: A comparison with ice core records in the Alps, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2006JD008044, in press.
- Fuzzi, S., et al. (2006), Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 2017–2038.
- Gelencsér, A., B. May, D. Simpson, A. Sánchez-Ochoa, A. Kasper-Giebl, H. Puxbaum, A. Caseiro, C. Pio, and M. Legrand (2007), Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2006JD008094, in press.
- Hitzenberger, R., A. Berner, R. Kromp, A. Kasper-Giebl, A. Limbeck, W. Tschewenka, and H. Puxbaum (2000), Black carbon and other species at a high-elevation European site (Mount Sonnblick, 3106 m, Austria): Concentrations and scavenging efficiencies, *J. Geophys. Res.*, **105**, 24,637–24,645.
- Houdier, S., S. Perrier, E. Defranco, and M. Legrand (2000), A new fluorescent probe for sensitive detection of carbonyl compounds: Sensitivity improvement and application to environmental natural waters, *Anal. Chem. Acta*, **412**, 221–233.
- Hutterli, M., J. R. McConnell, R. Bales, and R. Steward (2003), Sensitivity of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and formaldehyde (HCHO) preservation in snow to changing environmental conditions: Implications for ice core records, *J. Geophys. Res.*, **108**(D1), 4023, doi:10.1029/2002JD002528.
- Jenk, T. M., S. Szidat, M. Schwikowski, H. W. Gäggeler, S. Brätsch, L. Wacker, H. A. Synal, and M. Saurer (2006), Radiocarbon analysis in an Alpine ice: Record of anthropogenic and biogenic contributions to carbonaceous aerosols in the past (1650–1940), *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 5381–5390.
- Kanakidou, M., K. Tsigaridis, F. J. Dentener, and P. J. Crutzen (2000), Human-activity-enhanced formation of organic aerosols by biogenic hydrocarbon oxidation, *J. Geophys. Res.*, **105**(D7), 9243–9254.
- Kiss, G., B. Varga, I. Galambos, and I. Ganszky (2002), Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol, *J. Geophys. Res.*, **107**(D21), 8339, doi:10.1029/2001JD000603.
- Lavanchy, V. M. H., H. W. Gäggeler, U. Schotterer, M. Schwikowski, and U. Baltensperger (1999), Historical record of carbonaceous particle concentrations from a European high-alpine glacier (Colle Gnifetti, Switzerland), *J. Geophys. Res.*, **104**, 21,227–21,236.
- Legrand, M., and H. Puxbaum (2007), Summary of the CARBOSOL project: Present and retrospective state of organic versus inorganic aerosol over Europe, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2006JD008271, in press.
- Legrand, M., S. Preunkert, D. Wagenbach, H. Cachier, and H. Puxbaum (2003), A historical record of formate and acetate from a high elevation Alpine glacier: Implications for their natural versus anthropogenic budgets at the European scale, *J. Geophys. Res.*, **108**(D24), 4788, doi:10.1029/2003JD003594.
- Legrand, M., S. Preunkert, T. Oliveira, C. A. Pio, S. Hammer, A. Gelencsér, A. Kasper-Giebl, and P. Laj (2007), Origin of C<sub>2</sub>–C<sub>3</sub> dicarboxylic acids in the European atmosphere inferred from year-round aerosol study conducted at a west-east transect, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2006JD008019, in press.
- Lioussé, C., J. E. Penner, C. C. Chuang, J. J. Walton, and H. Edelman (1996), A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols, *J. Geophys. Res.*, **101**, 19,411–19,432.
- Löflund, M., A. Kasper-Giebl, B. Schuster, H. Giebl, R. Hitznerberger, and H. Puxbaum (2002), Formic, acetic, oxalic, malonic and succinic concentrations and their contribution to organic carbon in cloud water, *Atmos. Environ.*, **36**, 1553–1558.
- Lukács, H., A. Gelencsér, H. Puxbaum, C. Pio, M. Legrand, A. Kasper-Giebl, M. Handler, A. Limbeck, D. Simpson, and S. Preunkert (2007), Seasonal trends and possible sources of brown carbon based on 2-year aerosol measurements at six sites in Europe, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2006JD008151, in press.
- Marinoni, A., P. Laj, K. Sellegri, and G. Mailhot (2004), Cloud chemistry at Puy de Dôme: Variability and relationships with environmental factors, *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 715–728.
- Novakov, T., V. Ramanathan, J. E. Hansen, T. W. Kirchstetter, M. Sato, J. E. Sinton, and J. A. Sathaye (2003), Large historical changes of fossil-fuel black carbon aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, **30**(6), 1324, doi:10.1029/2002GL016345.
- Pio, C., et al. (2007), Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at non-urban areas on a west-east transect across Europe, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2006JD008038, in press.
- Preunkert, S., D. Wagenbach, M. Legrand, and C. Vincent (2000), Col du Dôme (Mt Blanc Massif, French Alps) suitability for ice core studies in relation with past atmospheric chemistry over Europe, *Tellus*, **59**, 993–1012.
- Preunkert, S., M. Legrand, and D. Wagenbach (2001), Sulfate trends in a Col du Dôme (French Alps) ice core: A record of anthropogenic sulfate levels in the European mid-troposphere over the 20th century, *J. Geophys. Res.*, **106**, 31,991–32,004.
- Preunkert, S., D. Wagenbach, and M. Legrand (2002), Improvement and characterization of an automatic aerosol sampler at high-Alpine drilling sites, *Atmos. Environ.*, **36**, 1221–1232.
- Preunkert, S., D. Wagenbach, and M. Legrand (2003), A seasonally resolved Alpine ice core record of nitrate: Comparison with anthropogenic inventories and estimation of pre-industrial emissions of NO from Europe, *J. Geophys. Res.*, **108**(D21), 4681, doi:10.1029/2003JD003475.
- Preunkert, S., M. Legrand, B. Jourdain, and I. Dombrowski-Etchevers (2007), Acidic gases (HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, HNO<sub>3</sub>, HCl, and SO<sub>2</sub>) and related aerosols at a high Alpine site (4360 m elevation) in Europe, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2006JD008225, in press.
- Puxbaum, H., and M. Tenze-Kunit (2003), Size distribution and seasonal variations of atmospheric cellulose, *Atmos. Environ.*, **37**, 3693–3699.
- Puxbaum, H., C. Rosenberg, M. Gregori, C. Lanzerstorfer, E. Ober, and W. Winiwarter (1988), Atmospheric concentrations of formic and acetic acid and related compounds in eastern and northern Austria, *Atmos. Environ.*, **22**, 2841–2850.
- Puxbaum, H., A. Caseiro, A. Sánchez-Ochoa, A. Kasper-Giebl, M. Claeys, A. Gelencsér, M. Legrand, S. Preunkert, and C. Pio (2007), Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2006JD008114, in press.
- Ricard, V., J.-L. Jaffrezo, V.-M. Kerminen, R. E. Hillamo, M. Sillanpää, S. Ruellan, C. Lioussé, and H. Cachier (2002), Two years of continuous aerosol measurements in northern Finland, *J. Geophys. Res.*, **107**(D11), 4129, doi:10.1029/2001JD000952.
- Sánchez-Ochoa, A., A. Kasper-Giebl, H. Puxbaum, A. Gelencsér, M. Legrand, C. Pio, and D. Wagenbach (2007), Concentration of atmospheric cellulose: A proxy for plant debris across a west-east transect over Europe, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2006JD008180, in press.
- Schmid, H., et al. (2001), Results of the “carbon conference” international aerosol carbon round robin test stage I, *Atmos. Environ.*, **35**, 2111–2121.

- Schock, M., S. Greilich, D. Wagenbach, S. Preunkert, M. Legrand, J. R. Petit, J. Flückiger, M. Leuenberger, W. Haeblerli, and R. Psenner (2005), Dissolved organic carbon (DOC) in ice samples from non-temperate, polar and Alpine glaciers, *Geophys. Res. Abstr.*, *7*, 08671, SRef-ID:1607-7962/gra/EGU05-A-08671.
- Snider, J., and G. A. Dawson (1985), Tropospheric light alcohols, carbonyls, and acetonitrile: Concentrations in the southwestern United States and Henry's law data, *J. Geophys. Res.*, *90*, 3797–3805.
- Sorooshian, A., et al. (2006), Oxalic acid in clear and cloudy atmospheres: Analysis of data from International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation, *J. Geophys. Res.*, *111*, D23S45, 4681, doi:10.1029/2005JD006880.
- Tsigaridis, K., and M. Kanakidou (2003), Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: A sensitivity analysis, *Atmos. Chem. Phys.*, *3*, 1849–1869.
- Varga, B., G. Kiss, I. Ganszky, A. Gelencsér, and Z. Krivácsy (2001), Isolation of water-soluble organic matter from atmospheric aerosol, *Talanta*, *55*(3), 561–572.
- Wagenbach, D., K. O. Muennich, U. Schotterer, and H. Oeschger (1988), The anthropogenic impact on snow chemistry at Colle Gnifetti, Swiss Alps, *Ann. Glaciol.*, *10*, 183–187.
- J. Afonso, M. Cerqueira, and C. Pio, Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal.
- I. Dombrowski-Etchevers, Météo-France, Centre D'étude de la Neige, 1441, Rue de la Piscine, F-38400, Saint Martin d'Hères, France.
- A. Gelencsér, Air Chemistry Group of the Hungarian Academy of Sciences, University of Pannonia, H-8201 Veszprém, Hungary.
- A. Kasper-Giebl, Institut für Chemical Technologies and Analytics, Vienna University of Technology, A-1040 Vienna, Austria.
- M. Legrand and S. Preunkert, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, Centre National de la Recherche Scientifique, F-38402 Saint Martin d'Hères, France. (legrand@lgge.obs.ujf-grenoble.fr)
- M. Schock, Institut für Umweltphysik, Ruprecht Karls-Universität Heidelberg, D-69120 Heidelberg, Germany.





## Annexe E

Acidic gases ( $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , and  $\text{SO}_2$ ) and related aerosol species at a high mountain Alpine site (4360 m elevation) in Europe



## Acidic gases (HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, HNO<sub>3</sub>, HCl, and SO<sub>2</sub>) and related aerosol species at a high mountain Alpine site (4360 m elevation) in Europe

S. Preunkert,<sup>1</sup> M. Legrand,<sup>1</sup> B. Jourdain,<sup>1</sup> and I. Dombrowski-Etchevers<sup>1,2</sup>

Received 7 November 2006; revised 24 April 2007; accepted 16 May 2007; published 6 September 2007.

[1] During a field campaign performed at 4360 m elevation in the French Alps in summer 2004, atmospheric levels of acidic gases (HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, HNO<sub>3</sub>, HCl, and SO<sub>2</sub>) and related aerosol species were investigated using mist chamber and denuder tube samplings. Sulfate aerosol levels greatly exceeded those of gaseous SO<sub>2</sub>. Conversely, chloride, nitrate and particularly monocarboxylates were much more present in the gas phase than in the aerosol phase. On a molar basis, formic and acetic acids are the most abundant acidic gases ( $\sim 14$  nmol m<sup>-3</sup> STP), followed by nitric acid (7 nmol m<sup>-3</sup> STP), hydrochloric acid (1.7 nmol m<sup>-3</sup> STP) and sulfur dioxide (0.8 nmol m<sup>-3</sup> STP). These data gained in the free troposphere over Europe in summer are discussed and compared to those obtained during aircraft missions conducted over North America and the northwest Pacific near China. It is concluded that the concentrations of acidic gases and related aerosol species are quite similar in the free troposphere in summer over Europe and North America. Concentrations of sulfur and nitrogen species in the free troposphere are lower over Europe (and North America) than over the Pacific region located near China (a factor 5 and 2, respectively). Finally, measurements achieved in this study tend to indicate that secondary production is important for the atmospheric budget of carboxylic acids.

**Citation:** Preunkert, S., M. Legrand, B. Jourdain, and I. Dombrowski-Etchevers (2007), Acidic gases (HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, HNO<sub>3</sub>, HCl, and SO<sub>2</sub>) and related aerosol species at a high mountain Alpine site (4360 m elevation) in Europe, *J. Geophys. Res.*, 112, D23S12, doi:10.1029/2006JD008225.

### 1. Introduction

[2] Because of their high solubility in water, acidic gases are important in atmospheric chemistry. Whereas the basics of the atmospheric cycle of inorganic gases like nitric acid and sulfur dioxide are rather well established, the case of light monocarboxylic acids is more complex (see *Chebbi and Carlier* [1996] for a review). Whatever the atmospheric acidic gas cycle is, its distribution throughout the atmosphere is not well enough known, particularly in the free troposphere. Similar to the situation for gases, our present knowledge of inorganic aerosol is far better than that of organic aerosol. The CARBOSOL project (present and retrospective state of the organic versus inorganic aerosol over Europe [*Legrand and Puxbaum*, 2007]) aims to document aerosol (organic and inorganic) in the free troposphere. To reach this goal, in addition to the year-round aerosol sampling made during two years at the Sonnblick Observatory (SBO, 47°03'N, 12°57'E) located at 3106 m above sea level (asl) in Austria [*Pio et al.*, 2007], a field campaign was conducted in summer 2004 at the Vallot

Observatory (VO, 45°50'N, 6°51'E, 4360 m asl, French Alps) located 400 km westward from SBO. Since 1999, the site has been equipped with an automatic aerosol sampler supplied by a solar panel power device, that permits continuous sampling of inorganic aerosol [*Preunkert et al.*, 2002] as well as C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> dicarboxylic acids [*Legrand et al.*, 2005]. A year-round study of sulfate aerosol performed at VO indicated that, in contrast to other high-elevation alpine stations such as SBO [*Kasper and Puxbaum*, 1998] or Jungfraujoch (3400 m asl in Switzerland) [*Baltensperger et al.*, 1997], VO is the only European sampling site which is located above the mixing layer in summer [*Preunkert et al.*, 2001].

[3] Because of the limited energy available at VO, high-volume aerosol sampling dedicated to study of the various organic compounds investigated during CARBOSOL [*Pio et al.*, 2007] was not possible as a continuous program. Thus, in summer 2004 a field campaign was organized during which a power generator was deployed at the site. In addition to the aim to document the organic aerosol load in the free troposphere, a secondary objective was to gain atmospheric aerosol data near to the Col du Dôme ice core drill site (4250 m asl), used in CARBOSOL to extract long-term past atmospheric trends organic aerosol from ice core records [*Legrand and Puxbaum*, 2007]. However, it was shown during CARBOSOL that the contribution of monocarboxylic acids to the dissolved organic carbon content of

<sup>1</sup>Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, Centre National de la Recherche Scientifique, Saint Martin d'Hères, France.

<sup>2</sup>Now at Centre National de Recherche Météorologique, Météo-France, Toulouse, France.

the Col du Dôme ice is relatively large compared to what is generally seen in precipitation at lower-elevation sites [Legrand *et al.*, 2007a]. That renders the interpretation of organic ice core records very complex and motivated the investigation of the atmospheric concentrations of monocarboxylic acids near the ice core drill site. Since measurements of these species in the midtroposphere over Europe are very rare, we investigate also acidic gases (HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, HNO<sub>3</sub>, HCl, and SO<sub>2</sub>) during the high-volume aerosol sampling field campaign at VO.

## 2. Site

[4] Samplings were performed at the Vallot observatory situated in the summit range of the Mont Blanc massif in the French Alps, 400 m southeast of the Col du Dôme ice core drill site. The observatory consists of a simple mountain shelter hut exclusively dedicated to scientific research. Snow and ice cover the vicinity to the southwest of the observatory whereas the northeast side is a precipice. The sampling lines were put on a platform set up on the snow 30 m southwest of the observatory. The power needed to run the pumps for sampling lines was provided by a power generator put on the north side of the observatory. The generator exhaust was piped away into the precipice with a 15 m long tube. During the 4 days of sampling the wind blew from southwest or southeast preventing generator exhaust from impacting the sampling lines. The absence of contamination by the generating set is confirmed by elemental carbon concentrations measured on the high-volume filter samples collected at the site between 1 and 4 September [Legrand *et al.*, 2007a], since the observed levels of  $\sim 50 \text{ ng m}^{-3}$  STP are close to those expected at this elevation over Europe [Fagerli *et al.*, 2007].

[5] Samplings of acidic gases and aerosols were achieved during 3 days and two nights with continuous samplings from 1 September at 1000 UT to 2 September at 1130 UT, and from 3 September at 0700 UT to 4 September at 1500 UT. On 1 September 2004, France was under the influence of a ridge of high pressure extended from the Mediterranean Sea to England in connection with a high geopotential located over North Africa. Over the west of France a trough of low pressure extended to the Iberian Peninsula. The radio-sounding from Lyon, located 100 km from the Mont Blanc massif, indicated an unstable layer at 1200 m asl and a divergent air mass above, leading to a stable atmosphere. At VO, clear sky conditions prevailed until 2 September in the morning when convective clouds developed enough to reach the site. Riming conditions started at 1130 UT forcing us to stop sampling. Cloudy conditions ended in late afternoon. On 3 September VO experienced clear sky conditions but with respect to the situation of 1 September, air cooled by 2°C in altitude in relation to a cold drop over Portugal associated with a cutoff. On the other hand, in the boundary layer the temperature was 5°C higher on 3 September than on 1 September, and the atmosphere became unstable.

## 3. Methods

[6] Sampling of acidic gases was done by using mist chambers mounted behind a quartz filter, as well as denuder

tubes equipped with a backup quartz filter. The simultaneous use of the two sampling devices was motivated by several reasons. Handling of mist chambers is relatively easy and low blank values can be reached, leading to detection limits low enough to carry out samplings of a few hours, even at very remote places. However, aerosols trapped on the online filter upstream of the mist chambers can lead to substantial artifacts under certain environmental conditions. Furthermore, sampling of some acidic gases was found to be incorrect because of their sticking onto the wall of the Teflon tube located between the front aerosol filter and the inlet of the front mist chamber. For instance Jourdain and Legrand [2002] showed that gas samplings made in Antarctica suffer from a loss which can reach 50% for HCl and 100% for HNO<sub>3</sub>, whereas no loss was observed for monocarboxylic acids. Denuder tubes require a more tedious handling than mist chambers, particularly during their coating and drying. The tube preparation generally leads to higher blank values than those of mist chambers and a sufficient sampling time is needed to achieve reliable measurements of low concentrations encountered at remote sites. Another potential problem in the use of denuder tubes is the limited capacity of the tube coating which could lead to a saturation of the coating and thus erroneous data. Therefore laboratory tests were made using 3 annular denuder tubes placed in series, in order to evaluate the collection efficiency of denuder tubes coated with solutions of different Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> concentrations. Results of the tests (not shown) suggest that given the lower atmospheric concentrations expected at 4000 m asl with respect to the ones in the laboratory the coating of tubes with a solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> at  $10^{-2}$  M (50% ultrapure water, 50% HPLC methanol) would be adequate for a typical sampling time of 12 hours.

[7] Two mist chambers were filled with 20 mL of purified water and run in series downstream of a high-purity quartz fiber filter (Whatman, QM-A, 47 mm diameter) with an air flow rate of  $0.2 \text{ m}^3 \text{ STP h}^{-1}$ . During the day, 3 mist chamber samplings were done each covering 4 hours, whereas one sample was run over 12 hours during the night. The collection efficiency of the mist chamber device (defined as the mass trapped in the front chamber divided by the sum of masses trapped in the front and second mist chamber) ranged from  $80 \pm 10\%$  for monocarboxylic acids and SO<sub>2</sub> to  $70 \pm 10\%$  for HNO<sub>3</sub> and HCl. Such relatively low values are due to the presence of the second mist chamber in the sampling line which results in a higher resistance to air flow and causes less satisfactory nebulization in the first mist chamber compared to the second one. Concentrations were calculated using the total mass present in the first and in the second mist chamber. Several times during the campaign all glassware was washed with purified water produced by a Milli-Q 10 TS system (Millipore, Bedford, MA) and a Maxima HPLC system (Elga, High Wycombe Bucks, England) run in series. To estimate the blank of the device the mist chambers were run for 20 s with the same water volume and quality as those used for the atmospheric sampling. The Maxima HPLC system provides an estimated dissolved organic carbon content of the water lower than 5 ppbC. Blank values were found to be low with respect to atmospheric concentrations for inorganic acids but became significant for carboxylic acids. Given the

**Table 1.** Comparison of HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, HNO<sub>3</sub>, HCl, and SO<sub>2</sub> Atmospheric Concentrations Derived by Using Mist Chambers and Denuder Tubes Deployed Between 1 September at 1000 UT and 4 September at 0730 UT (Arithmetic Means) at the Vallot Observatory

Species	Denuder Tubes, ng m <sup>-3</sup>	Mist Chambers, ng m <sup>-3</sup>
HCOOH	600 ± 435	632 ± 540
CH <sub>3</sub> COOH	635 ± 360	825 ± 592
HNO <sub>3</sub>	475 ± 200	35 ± 18
HCl	60 ± 34	40 ± 35
SO <sub>2</sub>	55 ± 27	38 ± 35

20 mL of water used to fill the mist chambers and the volume of air sampled, mist chamber blank values corresponded to 59 ± 55 ng m<sup>-3</sup> of formic acid and 51 ± 33 ng m<sup>-3</sup> of acetic acid for the daytime samples. Concerning the nighttime samples, the three times larger volume of sampled air leads to three times lower blank values (20 ± 19 ng m<sup>-3</sup> for formic acid and 18 ± 11 ng m<sup>-3</sup> for acetic acid). Atmospheric concentrations of formic and acetic acid were corrected for these blank values. The accuracy of measurements is related to the accuracy of ion chromatography (~5%, see below) and the blank variability. For formic and acetic acids the accuracy is mainly driven by the blank variability (10% or less).

[8] A second gas sampling line consisted of 3 annular denuder tubes placed in series and coated with a 10<sup>-2</sup> M solution of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (50% ultrapure water, 50% HPLC methanol) [Ferm, 1986; Norton, 1992]. A sampling time of 12 hours was applied during day and night. The sampling line was backed up with a high-purity quartz fiber filter (Whatman, QM-A, 47 mm diameter) and run at a flow of 0.32 m<sup>3</sup> STP h<sup>-1</sup>. The soluble material stuck on the collecting surfaces of the tubes during sampling was extracted with 5 mL of purified water. Blank values of the coated tubes were close to 20 ± 10 ng m<sup>-3</sup> for acetic acid, 14 ± 6 ng m<sup>-3</sup> for formic acid, 11 ± 8 ng m<sup>-3</sup> for HCl, 2 ± 1 ng m<sup>-3</sup> for HNO<sub>3</sub>, and 4 ± 2 ng m<sup>-3</sup> for SO<sub>2</sub> for the air volume which was sampled over 12 hours. Atmospheric concentrations of all species were corrected by these blank values. The accuracy of atmospheric concentrations is mainly due to the accuracy of ion chromatography (~5%) for carboxylic acids, nitric acid and sulfur dioxide. For HCl the accuracy is lower (15%) because of the blank variability. The collection efficiency of denuder tubes (defined as the mass trapped in the front tube divided by the sum of masses trapped in the front, second, and third tube) was close to 85% for formic acid, HCl, and HNO<sub>3</sub>, 72% for SO<sub>2</sub>, and slightly lower for acetic acid (67%).

[9] Aerosols collected on the quartz fiber filters mounted behind the denuder tubes were analyzed for formate, acetate, chloride, nitrate, sulfate, ammonium and oxalate. Aerosols were extracted with 5 mL of purified water. Considering the 12 h sampling, the filter blank values are of 34 ± 8 ng m<sup>-3</sup> for acetate, 17 ± 2 ng m<sup>-3</sup> for formate, 21 ± 4 ng m<sup>-3</sup> for chloride, 4 ± 1 ng m<sup>-3</sup> for nitrate, 3 ± 1 ng m<sup>-3</sup> for sulfate, 2 ± 1 ng m<sup>-3</sup> for oxalate, and 8 ± 1 ng m<sup>-3</sup> for ammonium. Atmospheric concentrations of all species were corrected by these blank values. The accuracy of analysis is mainly related to the blank variability for formate, acetate,

and chloride, and to ion chromatography accuracy for other ions.

[10] Anion measurements were made with a Dionex DX600 ion chromatograph equipped with an AS11 separator column and run with a quaternary gradient of eluents (H<sub>2</sub>O, NaOH at 2.5 and 100 mM, and CH<sub>3</sub>OH) as detailed by Ricard *et al.* [2002]. Cation measurements were made with a Dionex 500 ion chromatograph equipped with a CS12 separator column.

#### 4. Results and Discussion

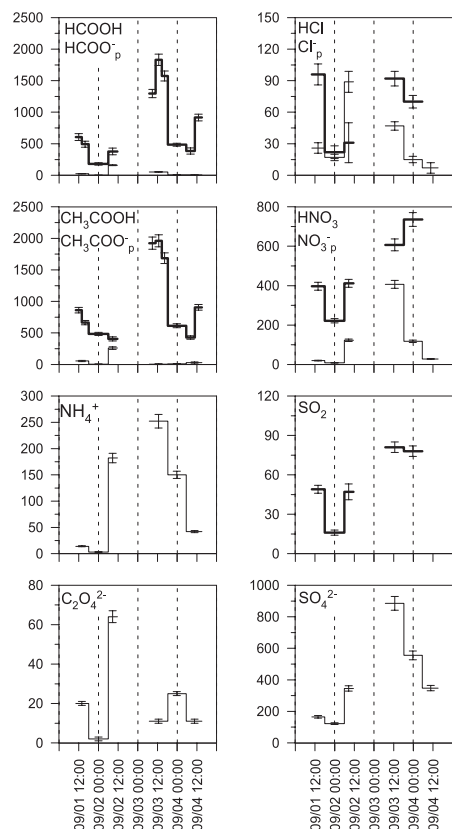
[11] Comparison of atmospheric concentrations derived from denuder samplings with those simultaneously carried out with mist chambers indicates a quite good agreement for acetic and formic acid (Table 1). The larger departure for acetic acid is related to the high level of this species encountered on 3 September, which here led to a saturation of the front tube of the sampling device as depicted by the similar mass trapped on the front and the second tube. Discarding this value the agreement between samplings with denuder tubes and mist chambers becomes better (500 ng m<sup>-3</sup> STP instead of 567 ng m<sup>-3</sup> STP). For HCl and SO<sub>2</sub>, sampling made with denuders shows higher values than those with mist chambers (Table 1), likely because of a partial loss in the Teflon tube of mist chamber (section 3). This effect becomes dramatic for HNO<sub>3</sub> (475 ng m<sup>-3</sup> STP from denuder tubes instead of 35 ng m<sup>-3</sup> STP from mist chambers) confirming previous observations made by Jourdain and Legrand [2002].

[12] Figure 1 summarizes the measurements of gas phase samplings (HCl, HNO<sub>3</sub>, and SO<sub>2</sub> from denuder tubes and monocarboxylic acids from mist chambers) together with those of aerosol sampled on the back up filters of denuder tubes. On 4 September the daytime denuder tubes were broken during handling and only aerosol data from the backup filter are available.

[13] The mean level of sulfate (400 ng m<sup>-3</sup> STP) derived from back up filters of denuder tubes was close to mean summer levels (from April to September) observed in 2002 (405 ng m<sup>-3</sup> STP) and 2004 (360 ng m<sup>-3</sup> STP) on filters collected by the auto sampler run at VO. Similarly, the level of ammonium, another major component of aerosol, obtained during this short campaign (120 ng m<sup>-3</sup> STP, Figure 1) is of the same order of magnitude as mean summer levels observed in 2002 and 2004 (160 ng m<sup>-3</sup> STP) on auto sampler filters. Concentrations documented with the auto sampler during winter 2003–2004 (140 ng m<sup>-3</sup> STP of sulfate and 40 ng m<sup>-3</sup> STP of ammonium) are far lower than those recorded in summer and during the short 2004 campaign. These well-marked seasonal changes reflect distinct atmospheric conditions prevailing there because of the presence or absence of upward advection of air masses from the boundary in summer and winter, respectively [Baltensperger *et al.*, 1997; Preunkert and Wagenbach, 1998]. Thus we can conclude that atmospheric samplings made over a short time period at the beginning of September 2004 are very representative of mean summer conditions at that site.

##### 4.1. Particulate Sulfate and Sulfur Dioxide

[14] Mean concentrations of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and SO<sub>2</sub> derived from the denuder tubes at VO are 415 ng m<sup>-3</sup> STP and 54 ng m<sup>-3</sup>



**Figure 1.** Concentrations of gases (HCl, HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> from denuder tube sampling and HCOOH and CH<sub>3</sub>COOH from mist chamber sampling) (thick line) and aerosols (HCOOH, CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sub>p</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> from the back up filters of denuder tubes) (thin lines) observed at the Vallot Observatory at the beginning of September 2004. All concentrations are in ng m<sup>-3</sup> STP.

STP, respectively. During the CARBOSOL project a mean summer concentration of 960 ng m<sup>-3</sup> STP of sulfate was found at SBO in 2003 and 2004 [Pio *et al.*, 2007] but SO<sub>2</sub> was not measured. For summer 1992 and 1993 Kasper and Puxbaum [1998] found mean summer values of 3020 ng m<sup>-3</sup> STP of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and 430 ng m<sup>-3</sup> STP of SO<sub>2</sub> at SBO. The decrease of sulfate concentrations by a factor of 3 from 1992–1993 to 2003–2004 at SBO is consistent with the decrease of anthropogenic SO<sub>2</sub> emissions since ~1980. At Payerne (Swiss plateau, 500 m asl), 2130 ng m<sup>-3</sup> STP of sulfate and 740 ng m<sup>-3</sup> STP of SO<sub>2</sub> were observed in summer 2002 [Fjærraa, 2006]. These data gained at different elevations indicate that the abundance of sulfate relative to sulfur dioxide increases with height. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> to SO<sub>2</sub> mass ratios of 3 at Payerne, 7 at SBO and 8 at VO reflects the ongoing oxidation of sulfur dioxide into sulfate during upward transport of air masses from the boundary layer to the free troposphere.

[15] With respect to data previously gained in the free troposphere above various regions (Table 2) it appears that sulfur species over Europe are some four times more abundant than in the background free troposphere of Arctic regions. During ABLE-3A, data collected during transit flights off the east coast of United States and between Wallops Island (Virginia) and Thunder Bay (Ontario, Canada) show sulfur species in similar abundance as at VO (Table 2). In contrast, the free troposphere over the NW Pacific appears far more polluted with sulfur species which are some 5 times more abundant than over Europe.

#### 4.2. Particulate Nitrate and Chloride Versus Nitric and Hydrochloric Acids

[16] The aerosol auto sampler deployed at VO since 1999 is equipped with nylon membrane filters mounted behind the quartz filters permitting investigation of total nitrate as well as total chloride. However, because of remobilization of nitrate and chloride from the quartz to the nylon filter during storage of filters, the partitioning between gaseous and aerosol cannot be investigated using this device [Preunkert *et al.*, 2002].

[17] The total nitrate level at VO was close to 600 ng m<sup>-3</sup> STP at the beginning of September 2004. That is two times lower than the total nitrate level found in 1992–1993 at SBO [Kasper and Puxbaum, 1998] (Table 2). Since, in contrast to sulfur species, no dramatic decrease of nitrogen species emissions has taken place in Europe over the two last decades, this moderate decrease of total nitrate level from 1992–1993 at SBO to 2004 at VO is likely mainly related to the difference by more than 1000 m in elevation

**Table 2.** Comparison of Mean Concentrations (Arithmetic Means) Expressed in ng m<sup>-3</sup> STP of Sulfur and Nitrogen Species and Carboxylic Acids Observed at the Vallot Observatory With Those Gained During Flight Campaigns Carried Out in Various Regions of the Free Troposphere

Sites or Aircraft Missions	Sampling Dates	SO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HNO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCOOH	CH <sub>3</sub> COOH	References
VO (4360 m asl)	Sep 2004	54	415	475	135	635	825	this work
SBO (3106 m asl)	Apr–Sep 1992–1993	430	3020	510	550	...	...	Kasper and Puxbaum [1998]
ABLE 3A (2 to 6 km, Arctic)	Jul–Aug 1988	...	100	110	25	145	200	Talbot <i>et al.</i> [1992]
ABLE 3A (2 to 6 km, North America)	Jul–Aug 1988	...	680	330	220	470	810	Talbot <i>et al.</i> [1992]
TRACE-P (4 km, NW Pacific)	Feb–Apr 2001	...	2200	800	550	...	...	Dibb <i>et al.</i> [2003]
TRACE-P (2–7 km, NW Pacific) <sup>a</sup>	Feb–Apr 2001	110	...	...	...	...	...	Russo <i>et al.</i> [2003]

<sup>a</sup>Median value.

between the two sites. Nitric acid generally dominates particulate nitrate at VO (Table 2) but as seen in Figure 1 the mass ratio of particulate nitrate to the sum of particulate nitrate and nitric acid is strongly variable from day to day. Close to a few percent at the beginning of the period (1 September) it increased to 20–40% during the daytime of 3 September. At the lower-elevation site of SBO Kasper and Puxbaum [1998] found a mass ratio of particulate nitrate to the sum of particulate nitrate and nitric acid close to 50% in summer and 20% in winter. During flights conducted during the TRACE-P campaigns near Asia, Dibb *et al.* [2003] observed a decrease of the mass ratio of particulate nitrate to the sum of particulate nitrate and nitric acid from 50% in the boundary layer to 30% and 5% at 4 km and 10 km elevation, respectively. The enhanced contribution of particulate nitrate seen at Vallot during the second part of the campaign which accompanied the increase of upward motion of air masses particularly on 3 September as mentioned in section 3 is consistent with a partitioning in favor of particulate nitrate at lower atmospheric levels.

[18] As for sulfur species, nitrogen species at VO are the same order of magnitude as those observed in the North American signal sampled during ABLE-3A (Table 2). Nitrogen species in the free troposphere over Europe (VO) and North America (ABLE-3A) are a factor two less abundant than over the NW Pacific. The difference between the NW Pacific and Europe is thus weaker for nitrogen species than for sulfur species. That is consistent with similar amounts of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> emitted in western Europe in 2003 (2500 Gg of SO<sub>2</sub> and 3900 Gg of NO<sub>2</sub> [Fagerli *et al.*, 2007]) whereas emissions of SO<sub>2</sub> are almost twice than those of NO<sub>2</sub> in China (20,385 Gg of SO<sub>2</sub> and 11,347 Gg of NO<sub>2</sub> [Streets *et al.*, 2003]).

#### 4.3. Particulate Carboxylates Versus Carboxylic Acids

[19] Between 1 and 3 September mean concentrations of total formic and acetic acids were close to 670 ng m<sup>-3</sup> STP and 890 ng m<sup>-3</sup> STP, respectively. The partitioning between gaseous and aerosol phases is strongly in favor of the gas phase (a factor of 60 for acetic and 115 for formic, Figure 1) which is expected given their high vapor pressure [Talbot *et al.*, 1988]. The mean levels of formic acid and acetic acid at VO are 635 ng m<sup>-3</sup> and 825 ng m<sup>-3</sup>, respectively. On a molar basis, formic and acetic acids are thus the most abundant acidic gases present in summer at 4300 m elevation over Europe (~14 nmol m<sup>-3</sup> STP) followed by nitric acid (7 nmol m<sup>-3</sup> STP), HCl (1.7 nmol m<sup>-3</sup> STP) and SO<sub>2</sub> (0.8 nmol m<sup>-3</sup> STP).

[20] For these two light carboxylic acids no data are available at SBO. Several studies of these species have been conducted in the boundary layer in Europe. For instance, Puxbaum *et al.* [1988] found 1800 ng m<sup>-3</sup> of formic and 1050 ng m<sup>-3</sup> of acetic acid in eastern Austria in July–August 1987. In western Germany Hartmann *et al.* [1989] found 1400 ng m<sup>-3</sup> of formic and 2900 ng m<sup>-3</sup> of acetic acid in September 1988. In the troposphere over Europe data are very rare, but during aircraft measurements made over Germany, Reiner *et al.* [1999] observed 430 ng m<sup>-3</sup> STP of formic acid and 400 ng m<sup>-3</sup> of acetic acid at 7 km. Since these measurements were achieved at the beginning of October 1991 we can expect higher values under full summer conditions. As reported in Table 2, the

levels of carboxylic acids at VO are similar to those observed during flights over North America. Talbot *et al.* [1992] and Legrand *et al.* [2003] concluded on the basis of the ABLE-3A campaign and from long-term Alpine ice core records, respectively, that formic and acetic acids present in the atmosphere are mainly of biogenic origin.

[21] With respect to formic acid levels observed in the European boundary layer (~1600 ng m<sup>-3</sup>), those found at VO (635 ng m<sup>-3</sup>) are relatively high. For instance the noble gas <sup>222</sup>Rn which has a lifetime of 5.5 days shows a typical decrease by a factor of 6.5 between the surface and 4.5 km at midlatitudes [Liu *et al.*, 1994]. Therefore, assuming a similar lifetime for <sup>222</sup>Rn and carboxylic acids [see, e.g., Keene and Galloway, 1988], we would expect 250 ng m<sup>-3</sup> of formic acid at Vallot if only dilution with altitude is considered. The same conclusion holds true for acetic acid. Even if the highest value measured in the boundary layer (2900 ng m<sup>-3</sup>) is considered, the observed level of acetic acid at VO (890 ng m<sup>-3</sup>) is two times higher than expected (450 ng m<sup>-3</sup>). Observations gained at VO therefore suggest the occurrence of secondary production of monocarboxylic acids within the troposphere, in addition to primary emissions from the boundary layer. Actually, there is theoretical as well as observational evidence for secondary photochemical sources for formic and acetic acids. Formic acid may be produced in the atmosphere by gas phase oxidation of reactive hydrocarbons [Sanhueza *et al.*, 1996] or aqueous phase HCHO oxidation [Jacob, 1986] whereas the reaction of peroxyacetyl radical with various peroxy radicals may be a source of acetic acid [Madronich and Calvet, 1990]. Recently more literature has become available on the formation of acetic acid that includes also the aqueous phase oxidation of methylglyoxal, an oxidation product of toluene and isoprene [Lim *et al.*, 2005; Carlton *et al.*, 2006]. However, the respective contributions to these different processes to the atmospheric budget of formic and acetic acids remain essentially unknown. Aircraft measurements from Reiner *et al.* [1999] showed decreasing values of formic acid between 7 and 10 km whereas those of acetic acid indicated a maximum at 9 km. Reiner *et al.* [1999] showed that it remains difficult to answer if either transport from the lower troposphere or acetone photolysis followed by reaction of CH<sub>3</sub>COO<sub>2</sub> with HO<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> controls the budget of acetic acid in these regions. During the nighttime of 1 September when subsidence of air mass took place at VO (section 2), we observe a very low level (3 ng m<sup>-3</sup>) of ammonium, a species mainly related to surface emissions. Interestingly, at that time, whereas the formic acid level reaches the lowest concentration of the record (180 ng m<sup>-3</sup>) the level of acetic acid remains relatively high (485 ng m<sup>-3</sup>) (Figure 1). As a consequence, the acetic to formic acid mass ratio during the night 1 September is larger (2.7) than over the rest of the sampling campaign (1.2 ± 0.2). This observation supports the existence of an atmospheric source of acetic acid in atmospheric layers located above the VO site.

[22] The level of formic acid at VO is around 2.5 times lower than those observed in the European boundary layer. The decrease with height of this gaseous species is thus far weaker than that of aerosols. For instance the level of sulfate, close to 4000 ng m<sup>-3</sup> STP in summer at surface sites in Europe [Pio *et al.*, 2007] is decreased to ~400 ng m<sup>-3</sup> STP at VO. Similarly the level of water soluble organic



aerosol (WSOC) is close to  $2500 \text{ ng m}^{-3}$  STP in summer at surface sites in Europe [Pio *et al.*, 2007] compared to  $\sim 150 \text{ ng m}^{-3}$  STP at VO [Legrand *et al.*, 2007b]). This relatively high atmospheric abundance of formic acid at high elevation is also seen in precipitation. Indeed the dissolved organic carbon (DOC) present in precipitation, which is related to WSOC aerosol as well as organic gases which have been dissolved in the precipitation, is made up by a relatively large contribution of formic acid ( $12 \pm 8\%$ ) [Legrand *et al.*, 2007a] compared to what is generally seen in precipitation at lower-elevation sites. For example, formic acid accounts for 2% of DOC in cloud water samples collected at Puy de Dome (1465 m elevation, center of France) [Marinoni *et al.*, 2004] and at Mount Rax (70 km southwest of Vienna, Austria) [Löflund *et al.*, 2002].

[23] As discussed by Legrand *et al.* [2007b], dicarboxylates such as oxalate aerosol also contribute much more to the DOC level of snow deposits at the Col du Dôme site than in precipitation occurring at lower elevations. A relative enrichment of the atmospheric concentrations of diacids with elevation is consistently observed by Legrand *et al.* [2007a]. On the basis of model simulations Ervens *et al.* [2004] suggested that oxidation of glutaric acid ( $\text{C}_5$ :  $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ ) and glyoxylic acid ( $\text{CHOCOOH}$ ) in the cloud aqueous phase represents an important atmospheric source of oxalic acid. As seen in Figure 1, the oxalate aerosol concentration stood out on 2 September ( $64 \text{ ng m}^{-3}$  compared to  $15 \text{ ng m}^{-3}$  over previous and following periods), when the sampling was done just above the top of convective clouds (see section 2). This observation clearly supports the importance of aqueous phase cloud reactions for secondary production of oxalic acid. Such an observational proof for aqueous phase mechanisms was also recently provided by measurements made on aircraft by Sorooshian *et al.* [2006].

## 5. Conclusions

[24] This unique study of atmospheric levels of acidic gases ( $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ , and  $\text{SO}_2$ ) and related aerosol species conducted in summer at 4360 m elevation in the French Alps has shown that on a molar basis, formic and acetic acids represent there the most abundant acidic gases ( $\sim 14 \text{ nmol m}^{-3}$  STP) followed by nitric acid ( $7 \text{ nmol m}^{-3}$  STP),  $\text{HCl}$  ( $1.7 \text{ nmol m}^{-3}$  STP) and  $\text{SO}_2$  ( $0.8 \text{ nmol m}^{-3}$  STP). This abundance of monocarboxylic acids in the atmosphere above 4000 m elevation with respect to the boundary layer is likely related to the occurrence of secondary production of these species within the troposphere. It partly accounts for their higher contribution to the amount of dissolved organic carbon in snow deposits there compared to what is generally seen in precipitation at lower-elevation sites. These data gained in the free troposphere over Europe in summer are quite similar to values seen in the free troposphere in summer over North America. Concentrations of sulfur and nitrogen species in the free troposphere are lower over Europe (and North America) than over the Pacific region located near China (a factor 5 and 2, respectively).

[25] **Acknowledgments.** The project was funded by the EU CARBOSOL project (contract EVK2 CT2001-00113). We also thank the financial support provided by OSUG (Observatoire des Sciences de l'Univers de Grenoble). Finally we would like to thank our colleagues at

LGGE, in particular Philippe Possenti, who built up the platform set up near the Mont Blanc summit and assisted us during the field campaign. The authors would like to thank the two anonymous reviewers for their helpful comments on the manuscript.

## References

- Baltensperger, U., H. W. Gaggeler, D. T. Jost, M. Lugauer, M. Schwikowski, E. Weingartner, and P. Seibert (1997), Aerosol climatology at the high-alpine site Jungfraujoch, Switzerland, *J. Geophys. Res.*, **102**, 19,707–19,715.
- Carlton, A. G., B. J. Turpin, H.-J. Lim, K. E. Altieri, and S. Seitzinger (2006), Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): Pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L06822, doi:10.1029/2005GL025374.
- Chebbi, A., and P. Carlier (1996), Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review, *Atmos. Environ.*, **33**, 291–307.
- Dibb, J. E., R. W. Talbot, E. M. Scheuer, G. Seid, M. A. Avery, and H. B. Singh (2003), Aerosol chemical composition in Asian continental outflow during the TRACE-P campaign: Comparison with PEM-West B, *J. Geophys. Res.*, **108**(D21), 8815, doi:10.1029/2002JD003111.
- Ervens, B., G. Feingold, G. J. Frost, and S. M. Kreidenweis (2004), A modeling study of aqueous production of dicarboxylic acids: 1. Chemical pathways and speciated organic mass production, *J. Geophys. Res.*, **109**, D15205, doi:10.1029/2003JD004387.
- Fagerli, H., M. Legrand, S. Preunkert, D. Simpson, V. Vestreng, and M. Cerqueira (2007), Modeling historical long-term trends of sulfate, ammonium, and elemental carbon over Europe: A comparison with ice core records in the Alps, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2006JD008044, in press.
- Ferm, M. (1986), A  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -coated denuder end filter for determination of gaseous  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HCl}$  and  $\text{NO}_3^-$  particulate in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, **20**, 1193–1201.
- Fjærraa, A. M. (2006), Data Report 2004: Acidifying and eutrophying compounds, *EMEP/CCC-Rep. 1/2006*, Norw. Inst. for Air Res., Kjeller, Norway.
- Hartmann, W. R., M. O. Andreae, and G. Helas (1989), Measurements of organic acids over central Germany, *Atmos. Environ.*, **23**, 1531–1533.
- Jacob, D. J. (1986), Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulphate, *J. Geophys. Res.*, **91**, 9807–9826.
- Jourdain, B., and M. Legrand (2002), Year-round records of bulk and size-segregated aerosol composition and  $\text{HCl}$  and  $\text{HNO}_3$  levels in the Dumont d'Urville (coastal Antarctica) atmosphere: Implications for sea-salt aerosol fractionation in the winter and summer, *J. Geophys. Res.*, **107**(D22), 4645, doi:10.1029/2002JD002471.
- Kasper, A., and H. Puxbaum (1998), Seasonal variation of  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_3$  and selected aerosol components at Sonnblick (3106 m a.s.l.), *Atmos. Environ.*, **32**, 3925–3939.
- Keene, W. C., and J. N. Galloway (1988), The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere: An overview of current understanding, *Tellus*, **40**, 322–334.
- Legrand, M., and H. Puxbaum (2007), Summary of the CARBOSOL project: Present and Retrospective State of Organic versus Inorganic Aerosol over Europe, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2006JD008271, in press.
- Legrand, M., S. Preunkert, D. Wagenbach, H. Cachier, and H. Puxbaum (2003), A historical record of formate and acetate from a high-elevation Alpine glacier: Implications for their natural versus anthropogenic budgets at the European scale, *J. Geophys. Res.*, **108**(D24), 4788, doi:10.1029/2003JD003594.
- Legrand, M., S. Preunkert, C. Galy-Lacaux, C. Lioussé, and D. Wagenbach (2005), Atmospheric year-round records of dicarboxylic acids and sulfate at three French sites located between 630 and 4360 m elevation, *J. Geophys. Res.*, **110**, D13302, doi:10.1029/2004JD005515.
- Legrand, M., S. Preunkert, M. Schöck, M. Cerqueira, A. Kasper-Giebl, J. Afonso, C. Pio, A. Gelencsér, and I. Dombrowski-Etchevers (2007a), Major 20th century changes of carbonaceous aerosol components (EC, WinOC, DOC, HULIS, carboxylic acids, and cellulose) derived from Alpine ice cores, *J. Geophys. Res.*, **112**, D23S11, doi:10.1029/2006JD008080.
- Legrand, M., S. Preunkert, T. Oliveira, C. Pio, S. Hammer, A. Gelencsér, and P. Laj (2007b), Origin of  $\text{C}_2$ – $\text{C}_5$  dicarboxylic acids in the European atmosphere inferred from year-round aerosol study conducted at a west-east transect, *J. Geophys. Res.*, **112**, D23S07, doi:10.1029/2006JD008019.
- Lim, H.-J., A. G. Carlton, and B. J. Turpin (2005), Isoprene forms secondary organic aerosol through cloud processing: Model simulations, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 4441–4446.
- Liu, S. C., J. R. MaAfee, and R. C. Ciccone (1994), Radon 222 and tropospheric vertical transport, *J. Geophys. Res.*, **99**, 7291–7297.

- Löflund, M., A. Kasper-Giebl, B. Schuster, H. Giebl, R. Hitzinger, and H. Puxbaum (2002), Formic, acetic, oxalic, malonic and succinic concentrations and their contribution to organic carbon in cloud water, *Atmos. Environ.*, **36**, 1553–1558.
- Madronich, S., and J. G. Calvet (1990), Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, **95**, 5697–5715.
- Marinoni, A., P. Laj, K. Sellegri, and G. Mailhot (2004), Cloud chemistry at Puy de Dôme: Variability and relationships with environmental factors, *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 715–728.
- Norton, R. B. (1992), Measurements of gas phase formic and acetic acids at the Mauna Loa observatory, Hawaii, *J. Geophys. Res.*, **97**, 10,389–10,393.
- Pio, C., et al. (2007), Climatology of aerosol composition (organic versus inorganic) at nonurban sites on a west-east transect across Europe, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2006JD008038, in press.
- Preunkert, S., and D. Wagenbach (1998), An automatic recorder for air/firm transfer studies of chemical aerosol species at remote glacier sites, *Atmos. Environ.*, **32**, 4021–4030.
- Preunkert, S., M. Legrand, and D. Wagenbach (2001), Sulfate trends in a Col du Dôme (French Alps) ice core: A record of anthropogenic sulfate levels in the European mid-troposphere over the 20<sup>th</sup> century, *J. Geophys. Res.*, **106**, 31,991–32,004.
- Preunkert, S., D. Wagenbach, and M. Legrand (2002), Improvement and characterization of an automatic aerosol sampler at high-Alpine drilling sites, *Atmos. Environ.*, **36**, 1221–1232.
- Puxbaum, H., C. Rosenberg, M. Gregori, C. Lanzerstorfer, E. Ober, and W. Winiwarter (1988), Atmospheric concentrations of formic and acetic acid and related compounds in eastern and northern Austria, *Atmos. Environ.*, **22**, 2841–2850.
- Reiner, T., O. Mohler, and F. Arnold (1999), Measurements of acetone, acetic acid, and formic acid in the northern midlatitude upper troposphere and lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, **104**, 13,943–13,952.
- Ricard, V., J.-L. Jaffrezo, V.-M. Kerminen, R. E. Hillamo, M. Sillanpää, S. Ruellan, C. Lioussé, and H. Cachier (2002), Two years of continuous aerosol measurements in northern Finland, *J. Geophys. Res.*, **107**(D11), 4129, doi:10.1029/2001JD000952.
- Russo, R. S., et al. (2003), Chemical composition of Asian continental outflow over the western Pacific: Results from Transport and Chemical Evolution over the Pacific (TRACE-P), *J. Geophys. Res.*, **108**(D20), 8804, doi:10.1029/2002JD003184.
- Sanhueza, E., M. Santana, D. Trapp, C. de Serves, L. Figueroa, R. Romero, A. Rondon, and L. Donoso (1996), Field measurement evidence for an atmospheric chemical source of formic and acetic acids in the tropic, *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 1045–1048.
- Sorooshian, A., et al. (2006), Oxalic acid in clear and cloudy atmospheres: Analysis of data from International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation, *J. Geophys. Res.*, **111**, D23S45, doi:10.1029/2005JD006880.
- Streets, D. G., et al. (2003), An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000, *J. Geophys. Res.*, **108**(D21), 8809, doi:10.1029/2002JD003093.
- Talbot, R. W., K. M. Beecher, R. C. Harris, and W. R. Cofer (1988), Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site, *J. Geophys. Res.*, **93**, 1638–1652.
- Talbot, R. W., A. S. Vijgen, and R. C. Harris (1992), Soluble species in the Arctic summer troposphere: Acidic gases, aerosols, and precipitation, *J. Geophys. Res.*, **97**, 16,531–16,543.
- I. Dombrowski-Etchevers, Météo-France, Centre D'étude de la Neige, 1441, Rue de la Piscine, F-38400 Saint Martin d'Hères, France.
- B. Jourdain, M. Legrand, and S. Preunkert, Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, Centre National de la Recherche Scientifique, BP 96, F-38402, Saint Martin d'Hères, France. (ps@lgge.obs.ujf-grenoble.fr)



**TITRE :** Study of atmospheric aerosol in Europe : measurements and simulations for high mountain sites

**ABSTRACT :**

The atmospheric aerosol has an impact together on the environment because of its direct and indirect effects on radiation and on human beings because of its toxicity. However its physical and chemical properties are not well known. This thesis had two main goals. First, to monitor the aerosol soluble fraction (mineral and organic) in an ice core from Mont-Blanc and on the filters from 6 European sites with various geographic and climatic features (which belong to the CARBOSOL project). These measurements have shown the main role of convection in the aerosol transport (particularly for sulphate) from atmospheric lower layers to free troposphere. Consequently, in the second part of this work, the ability of the chemistry-transport model MOCAGE to transport aerosols has been evaluated for a  $^{210}\text{Pb}$  simulation ranging from 2002 to 2004. Results have been compared with measurements from the 6 CARBOSOL sites. Finally, a sulfur chemistry has been included in MOCAGE and evaluated for the summer 2003.

**AUTEUR :** DOMBROWSKI-ETCHEVERS Ingrid

**TITRE :** Etude de l'aérosol atmosphérique en Europe : observations et modélisation en sites d'altitude

**DIRECTEUR DE THESE :** LEGRAND Michel

**LIEU ET DATE DE SOUTENANCE :** TOULOUSE, 15 décembre 2008

**RESUME :**

L'aérosol atmosphérique a un impact à la fois sur l'environnement via les effets directs et indirects sur le rayonnement et sur l'homme en raison de sa toxicité. Pourtant, ses caractéristiques physiques et chimiques sont encore mal connues. Ce travail avait un double but. D'une part, effectuer des mesures de la fraction soluble (minérale et organique) de l'aérosol dans une carotte de glace du Mont-Blanc et sur des filtres de six stations européennes géographiquement et climatologiquement différentes du projet CARBOSOL. Ces mesures ont confirmé l'importance de la convection pour le transport des aérosols, notamment le sulfate, des basses couches vers la troposphère libre. En conséquence, dans l'autre partie de ce travail, on s'est d'abord attaché à bien évaluer la capacité de transport des aérosols par le modèle de chimie-transport MOCAGE via une simulation du  $^{210}\text{Pb}$  pour les années 2002 à 2004. Les résultats ont été comparés aux mesures des six stations de CARBOSOL. Enfin, une chimie du soufre a été intégrée dans MOCAGE et évaluée pour l'été 2003.

**MOTS-CLES :** aérosol, sulfate, mesures, plomb, modélisation

**DISCIPLINE :** Physique et Chimie de l'Atmosphère

**INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE :** METEO-FRANCE,  
CNRM/GAME, URA1357, 42 av. CORIOLIS 31057 TOULOUSE CEDEX